

Doktori értekezés

**Fizikai tényezők szerepe a polimerek adalékanyagainak
hatékonyságában**

Földes Enikő

Magyar Tudományos Akadémia
Kémiai Kutatóközpont
Anyag- és Környezetkémiai Intézet

Budapest, 2005

Édesanyámnak
köszönet a türelméért.

Tartalomjegyzék

	Oldal
1. Bevezetés	1
2. Irodalmi háttér	4
2.1. Kismolekulájú adalékok szerepe	4
2.2. Adalékok hatékonyságát befolyásoló tényezők	4
2.3. Fizikai adalékveszteség polimerekből	5
2.3.1. Adalékveszteség párolgással	6
2.3.2. Felületi adalékkiválás	7
2.3.3. Adalékveszteség kioldással	8
2.3.4. Moisan empirikus összefüggése	9
2.3.5. Adalékveszteség csökkentésének lehetőségei	9
2.4. Adalékok oldhatósága	10
2.4.1. Oldhatóság elmélete	10
2.4.2. Kísérletileg meghatározott oldhatóságok	12
2.5. Adalékok diffúzióállandója	15
2.5.1. Polimer szerkezetének hatása	15
2.5.2. Polimer fizikai állapotának hatása	18
2.5.3. Adalék jellemzőinek hatása	18
2.6. Adalékok kölcsönhatása	20
2.7. Kísérleti módszerek az oldhatóság és a diffúzióállandó meghatározására	23
2.7.1. Elméleti háttér	23
2.7.2. Permeációs módszer	24
2.7.3. Koncentráció-gradiens módszer	24
2.7.4. Abszorpciós módszer	25
2.8. A kutatás célja	27
3. Kísérleti rész	30
3.1. Vizsgált anyagok	30
3.2. Mintakészítés	31
3.2.1. Polimer minták előállítása	31
3.2.2. Adalékforrás készítése	32
3.3. Kísérleti módszerek	32
3.3.1. Vizsgált anyagok jellemzése	32
3.3.2. Diffúzióállandó és oldhatóság vizsgálata	34
3.3.3. Adalékmegoszlás vizsgálata polimer keverékekben	37
3.3.4. Adalékok kölcsönhatásának vizsgálata	38
3.3.5. Adalékok hatékonyságának vizsgálata	38
4. Eredmények	39
4.1. Adalékok oldhatóságát meghatározó tényezők	39
4.1.1. Előélet, kísérleti körülmények	39
4.1.2. Adalék típusa	45
4.1.3. Polimer típusa	48

4.1.4.	Adalékok megoszlása polimer keverékekben	53
4.1.5.	Összefoglalás	55
4.2.	Adalékok diffúzióállandóját meghatározó tényezők	56
4.2.1.	Diffúzióállandó hőmérsékletfüggése	56
4.2.2.	Polimer típusa és előélete	57
4.2.3.	Adalékforrás típusa és előélete	60
4.2.4.	Adalék típusa	61
4.2.5.	Összefoglalás	64
4.3.	Adalékkeverékek diffúziója és oldhatósága	65
4.4.	Fizikai tényezők szerepe az adalékok hatékonyságában	70
4.4.1.	Adalékok hatékonyságát befolyásoló tényezők polimerekben	70
4.4.1.1.	Páramentesítő adalékok hatékonyágát meghatározó tényezők	70
4.4.1.2.	Adalék molekulák önasszociációjának hatása a polimer stabilitására	72
4.4.2.	Adalékok hatékonyságát befolyásoló tényezők heterogén polimer rendszerekben	74
4.4.3.	Adalékkeverékek hatékonyságát befolyásoló tényezők	77
4.4.3.1.	Különböző stabilizátorok asszociációjának hatása polimerekben	77
4.4.3.2.	Különböző stabilizátorok asszociációjának hatása heterogén polimer rendszerekben	79
4.4.3.3.	Különböző adalékok asszociációjának pozitív hatása a stabilizálásban	81
4.4.4.	Összefoglalás	84
5.	Összefoglalás	85
5.1.	Adalékok mozgékonyságát meghatározó tényezők	85
5.2.	Adalékok hatékonyságát befolyásoló fizikai tényezők	88
6.	Irodalomjegyzék	90
7.	A dolgozat alapját képező munkák	96
1. melléklet:	Vizsgált polimerek jellemzői	98
2. melléklet:	Vizsgált adalékok jellemzői	99
3. melléklet:	Rövidítések jegyzéke	102
4. melléklet:	Kísérlethez alkalmazott berendezések és műszerek	106

1. BEVEZETÉS

A polimereket évezredek óta felhasználja az emberiség a mindennapi életben. Természetes polimer a gyapjú, a pamut, a bőr, a fa, a selyem, a len és a lakkgyanták. Faggyú és méhviasz gyertyákat már időszámításunk előtt készítették úgy, hogy a kanócelet bemártogatták az olvadt anyagba. A ma használt sztearin gyertyákat csak 1824-ben szabadalmaztatták. Időszámításunk után a II. században a görögök disznóhólyagból levegővel felfújt labdával játszottak. A tojásdad alakú labdát melegítéssel formázták gömbbé. A maják 700 körül olyan labdákat készítettek, aminek a magja zöltségfésülés volt, kívülről természetes gumival bevonva. Ennek ellenére csak 1843-ban hozta forgalomba először Thomas Hancock a golf-labdát, amit malajziai kaucsukfából kinyert látexből (gutta-percha) állított elő. Az első teniszlabdát 1873-ban készítették flannellel bevont gumiból. A szaru szintén a műanyagok egyik legkorábbi őse. Hő és nyomás alkalmazásával egészen finoman részletezett domborműveket készítettek, azonban a technológia elveszett az évszázadok során.

A mai értelemben vett műanyaggyártás 1839-ben kezdődött, amikor Charles Goodyear felfedezte a természetes kaucsuk vulkanizálásának módszerét. 1862-ben az angol Alexander Parkers feltalált egy elefántsontra emlékeztető anyagot, amit nitrocellulózsból kiindulva állított elő. Mivel az anyag kemény volt és törékeny, kámfort kevert hozzá lágyítani. Ezzel feltalálta az első lágyítót. Üzemet alapított a termék gyártására, azonban az üzlet nem volt sikeres. 1869-ben az amerikai John Wesley Hyatt-nek hasonló találmánya született. A terméket celluloidnak nevezte el és meggazdagodott rajta. A celluloidból hamarosan fésűket, játékokat, fényképészeti filmeket és ragasztókat gyártottak. Tekintettel arra, hogy gyúlékony, ma már csak pingponglabdákat készítenek belőle. 1897-ben német tudósok felfedezték, hogy a tejben található kazeint formaldehid oldattal kezelve formázható kemény anyag nyerhető. Galalithe-nek nevezték el, és gombokat, kötőtűket gyártottak belőle.

Újabb forduló akkor következett be, amikor a belga Leo Hendrick Bakeland 1909-ben szabadalmaztatta az Egyesült Államokban az első tisztán szintetikus polimert, a fenol gyantát, amit szénkátrányból kinyert fenolból állított elő formaldehid oldattal. Az új anyag korábban nem ismert tulajdonságokkal rendelkezett: hő hatására történt keményítés után nem lehetett újra megolvasztani. A brit James Swinburne ugyanebben az irányban kutatót, és ugyanerről a termékről nyújtott be szabadalmat, egy nappal később Bakeland után. Az I. világháborúban nagy mennyiségben használtak fel cellulóz acetátot repülőgépszárny bevonásra. A háború után felismerték, hogy az anyagból szálát lehet húzni és kalanderezhető. Ezzel megindult a nem gyúlékony textil szálak és cellulóz filmek gyártása.

A polimerek szerkezetére először a német Friedrich Kekulé javasolta a lánc modellt 1858-ban. Víziószerűen látta az atomok térbeni elrendeződését. A polimer elmélet kidolgozásáért azonban Hermann Staudinger kapott Nobel Díjat 1953-ban. 1922-ben megjelent munkájában leírta, hogy a gumi hosszú ismétlődő láncokból áll, amelynek az alapeleme a monomer. A polimerizáció elméletét az ugyancsak német Karl Ziegler dolgozta ki, melyet 1928-ban publikált.

A II. világháború ismét jelentős változást hozott a műanyagipar fejlődésében. Bár a szintetikus polimerek előállításának módszere gyorsan fejlődött a két világháború között, a gyártást nem mindig lehetett megvalósítani, vagy nem volt gazdaságos. A II. világháborút megelőzően könnyebben hozzá lehetett jutni a természetes anyagokhoz, mint a szintetikus termékekhez, ezért az utóbbiakra nem igazán volt igény. A világháború alatt a természetes kaucsuk elérhe-

tetlenné vált, így életbevágóan fontos szerephez jutott a szintetikus gumigyártás. Az ejtőernyőkhöz sem lehetett selymet beszerezni, ezért poliamid szállal helyettesítették. Azóta a műanyagipar jelentősen átalakult, kiszélesedett, és a világ egyik legdinamikusabban növekvő iparágává nőtte ki magát.

A világ műanyaggyártása az 1945-ben előállított 1,5 millió tonnáról 1990-re 86 millió tonnára, majd 2000-re 150 millió tonnára nőtt. A növekedés ütemében jelentősebb visszaesés csak a két olajválság nyomán következett be. Magyarországon a műanyaggyártás 1970-től 2000-ig – kisebb-nagyobb hullámzásokkal – 56 ezer tonnáról 1,009 millió tonnára emelkedett. A 2001-ben előállított 1,035 millió tonna műanyagból a polietilén részaránya 28 %, a polipropiléné 25 %, a PVC-é 26 % és a polisztirolé 8 % volt [1].

A műanyaggyártás dinamikus növekedésének fő oka, hogy a II. világháború óta elért technikai fejlődés szorosan összefügg a műanyagiparral. A távközlésben bekövetkezett ugrásszerű fejlődésre nem került volna sor a műanyagok nélkül. Külön iparággá növekedett a csomagolás annak köszönhetően, hogy a műanyag csomagolóanyagok kis súlyuk mellett esztétikus, higiénikus kiserelést és a korábbiaknál lényegesen hosszabb eltarthatósági időt biztosítanak a termékeknek, mindezt kedvező áron. A gépjárműiparban, a vasútnál és a repülőgépiparban felhasznált műanyag alkatrészek jelentős fejlődést eredményeztek a szállításban. Nagymennyiségű műanyagot használ fel az építőipar (pl.: csövek, nyílászárók, padlók), és a gyógyászatban is fontos szerepe van a szintetikus polimereknek.

A hőre lágyuló műanyagokat magas hőmérsékleten és nagy nyíróerőkkel dolgozzák fel. Felhasználás során különböző igénybevétel mellett (pl.: hő, fény, oxigén, nedvesség) hosszú ideig (sokszor több évtizedig) kell megőriznie a terméknek az alkalmazhatóságát jelentősebb változás nélkül. Ahhoz, hogy ezeknek az igénybevételeknek eleget tudjanak tenni a műanyagok, megfelelő adalékokra (pl.: feldolgozási- és fény-stabilizátorok) van szükség. Ezeknek a kismennyiségben használt anyagoknak az ára magas, ezért a fejlesztés olyan "testre szabott" adalékrendszerek kidolgozására irányul, melyek biztosítják, hogy a kiválasztott műanyag optimális költségek mellett megfeleljen a követelményeknek.

A fizikai tényezők hatásának jelentősége a polimerek stabilizálásában az 1980-as években vált nyilvánvalóvá. Lustoň [2], valamint Billingham és Calvert [3] publikáltak összefoglaló munkát a polimerek stabilizálását befolyásoló fizikai tényezők szerepéről. Részletesen foglalkoztak azzal, hogy milyen gyakorlati következményekre vezet az adalékok illékonyságának, oldhatóságának és diffúzióállandójának változása a polimerben. Ezeket a munkákat Moisan kísérleti eredményei egészítették ki, melyeket 1985-ben könyvfejezetben foglalt össze [4].

Intézetünkben a kutatást egy alkalmazástechnikai probléma indította el 1989-ben, amikor azt a feladatot kaptuk, hogy állapítsuk meg a Váci Tejüzemben tapasztalt rendellenesség okát. A féltartós tej csomagolására alkalmazott polietilén fóliát fertőtlenítő hidrogénperoxidos fürdőben fehér csapadék kiválását észlelték. A fóliagyártó első feltételezése az volt, hogy a polimer degradálódik az agresszív közegben, ezért megnövelték a stabilizátor mennyiségét. Eredményként még több csapadék vált ki. Vizsgálataink azt mutatták, hogy a kicsapódott anyag fele oxidálódott kis molekulatömegű polimer, míg a másik fele az alkalmazott fenolos anti-oxidáns. Ez a tapasztalat ráirányította a figyelmünket a fizikai tényezők fontos szerepére a polimerek stabilizálásában. Az irodalom felmérése alapján megállapítottuk, hogy az adalékok hatékonyságát befolyásoló fizikai tényezőkről csak igen korlátozott ismeretanyag és kísérleti eredmény áll rendelkezésre. A szakirodalom többsége vagy a stabilizálás kémiai szempontjait tárgyalja, vagy néhány kiválasztott rendszer alkalmazástechnikai vizsgálatának eredményét

mutatja be. Szükségesnek ítéltük egy kísérleti munkán alapuló szisztematikus alap kutatás elindítását.

Munkánk során elsősorban stabilizátorok viselkedését tanulmányoztuk különböző polimerekben, mivel a legnagyobb mennyiségben ezeket az adalékokat használja az ipar (a gyakorlatban használt műanyagok csaknem mindegyike tartalmaz stabilizátort), de a kutatás kiterjedt egyéb adalékanyagok (csúsztatók, páramentesítők) vizsgálatára is. Az adalékok hatékonyságának legfontosabb fizikai szempontja az állandóság, azaz a feldolgozás és alkalmazás során ne következzen be veszteség kivándorlás vagy párolgás útján. A gyakorlatban alkalmazott adalékok viszonylag nagy molekulájú anyagok, ezért a polimerek felhasználási körülményei között kicsi az illékonyságuk. Az esetek többségében a kivándorlás sebességét az adalékoknak a polimerben való oldhatósága és diffúzióállandója szabja meg. Ezért elsősorban ezt a két paramétert meghatározó tényezőket tanulmányoztuk. A gyakorlatban ritkán kevernek egyetlen adalékot a polimerhez, ún. adalékcsoomagokat használnak. A tapasztalat azt mutatta, hogy az adalékok kölcsönhatása jelentősen befolyásolja a viselkedésüket és hatékonyságukat a polimerekben. Az utóbbi években kezdtünk foglalkozni ezzel a kérdéssel alap kutatás szinten. A munka célja olyan általános összefüggések feltárása, melyek közvetlenül felhasználhatók az alkalmazott kutatásban, kiemelten az adalék receptúrák optimalizálásához. A dolgozatban az elmúlt 15 év során elért legfontosabb eredményeket foglaltam össze.

A dolgozat első részében áttekintést adok a szakirodalomban található ismeretekről, valamint az azokból levonható következtetésekről. A kísérleti részben ismertetem a vizsgált anyagokat és az alkalmazott módszereket. A polimerek és az adalékok főbb jellemzőit, továbbá az alkalmazott berendezések típusát és gyártóját a mellékletben adom meg. A 4. fejezetben mutatom be az eredményeket és az azokból levonható következtetéseket. Először az adalékok oldhatóságát és diffúzióállandóját befolyásoló tényezőket ismertetem, majd rámutatok az adalékok közötti specifikus kölcsönhatás szerepére a transzport jellemzőkben. Végül bemutatom az összefüggéseket az adalékok hatékonysága és a fizikai tényezők között. A dolgozatot az új tudományos eredmények összefoglalásával zárom le. Az adalékok nevének rövidítésére használt jelöléseket – melyek a 3.2. táblázat és a függelék táblázatai alapján azonosíthatók – alkalmaztam az irodalmi áttekintésben is.

2. IRODALMI HÁTTÉR

2.1 Kismolekulájú adalékok szerepe

Modern világunk mindennapjaihoz hozzátartoznak a műanyagok. Ha az olvasó körül néz közvetlen környezetében, szinte kizárható, hogy ne találna valamit, ami műanyagból készült. Minimum egy reklámtáskát. Bár a reklámtáska és a melegházi fólia ugyanabból a polimerből készül, az utóbbi 3 évig megőrzi használhatóságát, míg a reklámtáska hasonló igénybevétel mellett 1-2 hónap alatt szétszakad. A polietilén fóliatömlőből gyártott szemeteszákok némelyikét könnyen szét tudjuk nyitni, míg más esetben szinte szétválaszthatatlan a két fóliaréteg. A szennyvíz elvezetésére használt műanyag lefolyócsöveket és fittingeket ugyanabból a polimerből gyártják, mint a gyermeklabdát és az infúziós zsákokat. Ezeket az alapvető különbségeket a polimerek tulajdonságaiban kismolekulájú adalékok felhasználásával érhetjük el.

A műanyagok többsége könnyen oxidálódik, ezért stabilizálnunk kell, hogy a környezeti hatásoknak (hőmérséklet, oxigén, sugárzás) ellenálljon. Ezt olyan kismolekulájú anyagok adagolásával oldhatjuk meg, melyek gátolják a polimer degradációját. A polimerek többségét könnyű színezni nagyon kismennyiségű szerves színezékekkel. Gyakran fémoxidokat (titándioxid, cinkoxid) is alkalmaznak a szín élénkítésére. A legtöbb esetben csak nagyon kismennyiségű adalékra van szükség a kívánt tulajdonságok elérésére, de ha a polimer mechanikai jellemzőit akarjuk módosítani, akkor a végső keverék elég nagy hányadát képezi az adalékanyag. Ez elsősorban a lágyított PVC-re és a töltőanyaggal társított polimerekre jellemző.

Az adalékokat alapvetően két csoportra oszthatjuk: szerves és szervetlen anyagokra. A szervetlen adalékok és a koromrészecskék diszpergálódnak a polimerben. A szerves adalékanyagok – mint a lágyítók, antioxidánsok, UV elnyelők, színezékek, antisztatikumok – oldódnak a polimerben, amennyiben megfelelő a két anyag összeférhetősége. A kismolekulájú szerves anyagok azonban könnyen kiextrahálhatók a polimerből, különösen, ha az anyag oldószerrel érintkezik, vagy az adaléknak nagy az illékonysága. A legismertebb fizikai adalékvesztés a lágyított PVC ridegedése, melynek során a polimerrel csak korlátozottan összeférhető lágyító a felületre migrál, majd onnan elpárolog, vagy átvándorol az érintkező közegbe.

Alkalmazástechnikai szempontból csoportosítva a következő fő adaléktípusokat különböztethetjük meg [5]: stabilizátorok (hő-stabilizátorok, antioxidánsok, fém dezaktivátorok, UV stabilizátorok, biostabilizátorok), lágyítók, csúsztatók, töltőanyagok, színezékek, lángállósítók, antisztatikumok, optikai fehérítők, habosítók, szerves peroxidok és térhálósítók, nukleáló szerek. Ezeket kiegészíti még számos, speciális célra alkalmazott adalék, mint pl.: tapadáscsökkentők, páramentesítők.

2.2. Adalékok hatékonyságát befolyásoló tényezők

Tekintettel arra, hogy a polimerek feldolgozása és alkalmazása szempontjából a stabilizátoroknak van a legnagyobb jelentősége, az adalékok hatékonyságát befolyásoló kémiai és fizikai tényezőket elsősorban stabilizátorokon tanulmányozták. A kísérletek azt bizonyították, hogy a stabilizátorok hatékonyságát befolyásoló két legfontosabb tényező (a) a stabilizátor aktivitása, amelyet a kémiai szerkezet határoz meg, és (b) a stabilizátor állandósága a polimerben [6-10].

Adott stabilizátor esetén a hatékonyság függ az adalék koncentrációjától a polimerben. A stabilizátor koncentrációjának csökkenését két folyamat okozhatja [2]:

1. Kémiai reakció, melynek során csökken az aktív csoportok száma.
2. Fizikai adalékvesztés a polimerből.

A kémiai hatékonyságot több tényező módosíthatja [11]:

- Az adalékok mozgékonyasága erősen akadályozott a polimerekben. A reakcióképességet gyengítheti a korlátozott mozgékonyaság, de a reakciópartner (gyökök) gátolt mozgékonyasága is. Az adalékok mozgékonyasága és reakcióképessége közötti összefüggést nagyon nehéz tanulmányozni, ezért igen kevés kísérleti adat áll rendelkezésre.
- A polimerben lévő szilárd anyagokra (szennyezők, pigmentek, töltőanyagok) történő adszorpció csökkenti a kémiai reakcióképességet.
- A kereskedelmi műanyagok oxidációja igen egyenetlen, amit elsősorban a nem kielégítő adalék-homogenizálásra vezetnek vissza. A megfelelő hatékonyság feltétele az adalék homogén eloszlása a polimerben a kívánt ideig.
- A fizikai adalékvesztés csökkenti a hatékonyságot. Ez többféle mechanizmussal történhet, pl.: párolgás, oldószeres kioldás, kiválás a felületen. Az adalékvesztés pontos mechanizmusa lehet igen összetett, de jelentősen függ az adalék kezdeti állapotától a polimerben.

A polimer oxidációját továbbvivő szabad gyökök mozgékonyasága és reaktivitása érzékeny a közvetlen környezetre [11]. Általában feltételezik, hogy amorf polimerekben egyenletesen oszlik el a stabilizátor mikroheterogén fázisokat képezve, melyek mérete és eloszlása függ a polimer/adalék összeférhetőségétől [2]. A kristályos polimerek nem tekinthetők egyszerűen viszkózus folyadéknak [11], a stabilizátor-eloszlás heterogén, mert az adalék molekulák kiszorulnak a krisztallitokból [12-19]. Míg egyes kutatók [14] szerint a polimer hűtési sebessége a krisztallitok méretét befolyásolja, és nincs hatással a stabilizátor-eloszlásra, mások [17,18] azt állapították meg, hogy a stabilizátor-eloszlást a kristályosítási körülmények és a szferolit határán elhelyezkedő ataktikus polimer mennyisége határozza meg. Előnyös a stabilizátor feldúsulása az amorf fázisban, ha a polimer nem-kristályosodó részei a legérzékenyebbek a degradációra (pl.: PE, PP), de hátrányos abban az esetben, amikor a kristályos lamellába beépült részek degradálódnak könnyebben (pl.: poli(4-metilpentén-1)) [2].

A hatékonyságot meghatározó két alaptényező (aktivitás és oldhatóság) nemcsak a stabilizátorok alkalmazhatóságát szabja meg, hanem más adalékokét is, mint pl.: szerves színezékek, optikai fehérítők. Ezeknél az adalékoknál a megfelelő aktivitás mellett arra van szükség, hogy jól oldódjanak a polimerben. Más esetben az a követelmény, hogy a polimerhez kevert adalék gyorsan a felületre migráljon. Ilyen elven működnek az ún. "külső csúsztatók", az antisztatikumok és a páramentesítő adalékok. Ezek a példák jól szemléltetik, hogy minden kismolekulájú szerves adalék hatékonyságát a polimerrel való összeférhetőség szabályozza a kémiai aktivitás mellett.

2.3. Fizikai adalékvesztés polimerekből

A kismolekulájú szerves adalékok oldhatósága a polimerekben általában nagyon alacsony szobahőmérsékleten, de olvadáshőjük többnyire igen nagy, ezért az oldhatóság gyorsan nő a hőmérséklet emelésével. Ha az adalék oldódik az ömledék állapotú polimerben, akkor az általános feldolgozási eljárás során homogénen eloszlik. A polimer lehűtésekor csökken az oldhatóság. Poliolefinekben durván 50 %-kal csökken az oldószernek tekinthető polimer mennyisége a kristályosodási hőmérsékleten. Mivel az adalék nem tud beépülni a polimer kristályokba, koncentrációja duplájára nő az amorf fázisban. Az adalék kristályosodási hőmérsékletén je-

lentősen megnő az oldáshő, ezáltal az adalék olvadáshője lényeges szerepet kap, és az oldhatóság még erősebben csökken a hőmérséklet csökkenésével. Különböző helyzet állhat elő abban az esetben, ha az adalékot magas hőmérsékleten keverjük az ömledék állapotú polimerhez, majd szobahőmérsékletre hűtjük a rendszert [11]:

1. Az adalék oldhatatlan, vagy részlegesen oldódik az ömledék állapotú és szobahőmérsékletű polimerben. Feldolgozás során diszpergálódik, majd lehűtés után is diszpergált állapotban marad. Ha az adalék kismértékben oldódik, de a telítési koncentrációnál nagyobb mennyiségben van jelen a polimerben a feldolgozás során, akkor az oldott és a diszpergált adalék egyensúlyban lesz egymással. Lehűtés után az egyensúly fennmarad. Ha az adalékrészecskék energiája a polimerben azonos a tiszta anyaggal, migráció csak akkor következik be, ha párolgás vagy leoldás miatt felületi adalékvesztés történik és koncentráció-gradiens alakul ki.
2. Az adalék oldódik a polimer ömledékben és szobahőmérsékleten is. Ennek feltétele, hogy az adalék mennyisége ne haladja meg a szobahőmérséklethez tartozó egyensúlyi oldhatóságot. Megfelelő keverési eljárást alkalmazva, az adalék homogén oldatként, egyenletesen oszlik el a polimerben (amorf fázisban). Ebben az esetben sincs a migrációnak hajtóereje, ha nem történik adalékvesztés a polimer felületén, ami koncentráció-gradienst hoz létre.
3. Az adalék oldódik a polimer ömledékben, de oldhatatlanná válik a hőmérséklet csökkenésével. Kismolekulájú anyagoknál ilyen esetben kicsapódás következik be. Polimereknél egy olyan állapot is kialakulhat, ami más rendszerekre nem jellemző. A kristályos poliolefin mátrix szobahőmérsékleten különlegesen összekuszált és viszkózus, így az adaléknak nincs mindig módja arra, hogy külön fázisban kikristályosodjon a polimerben vagy azért, mert a molekulák diffúziója a kristálymaghoz túl lassú, vagy a kristályok növekedéséhez szükséges a polimer deformációja, ami túl nagy szabadenergiát kíván. Ebben az esetben az adalék molekulárisan diszpergálódhat a polimerben vagy a felületen, a külön fázisban kíváló adalékhoz viszonyítva metastabil állapotban. Ez a metastabil állapot egy további vesztésgépezizmust eredményez. Az adalék könnyebben tud a polimer felületére vándorolni, és ott külön fázist képezni, mint a polimer belsejében kicsapódni. Ez a kiválás („blooming”) nemcsak egy adalékvesztési mód, de a polimer termék felületének nem kívánt változását is eredményezi.

Ennek alapján a fizikai adalékvesztésnek három alapesetét különböztethetjük meg:

- Az adalék koncentrációja a polimerben kisebb az oldhatóságnál, és a polimer levegővel érintkezik: az adalékvesztés a felületről párolgással következhet be.
- Az adalék mennyisége meghaladja a telítési értéket: felületi adalékkiválás történik. A kivált adalék a felületről párolgással, leoldással, vagy mechanikai hatásra távozhat.
- A polimer olyan közeggel érintkezik, amelyik oldja az adalékot: kioldás történik.

2.3.1. Adalékvesztés párolgással

Angert és munkatársai [20] mutattak rá először arra, hogy a párolgással történő adalékvesztés sebességét két tényező határozza meg. Kezdetben az adalék illékonysága a sebességmeghatározó paraméter. Az adalék párolgásának hatására koncentráció-gradiens alakul ki a felületi rétegben. A további adalékvesztéshez az szükséges, hogy újabb molekula diffundáljon a felületre a belső rétegekből. Ennek megfelelően a teljes adalékvesztési sebességet a felületi rétegen keresztüli és a polimer tömbben történő anyagáramlási sebességek együttesen befolyásolják. A párolgási adalékvesztés sebességére Calvert és Billingham dolgoztak ki elméleti összefüggést [3,11,21] Crank [22] matematikai modellje alapján. Feltételezve, hogy az

adalék ideális oldatot képez a polimerrel, továbbá a párolgás sebessége arányos az adalék gőznyomásával a polimer felületén, a polimer egységnyi felületéről történő párolgási sebesség (U) arányos a tiszta adalék párolgási sebességével (U_0):

$$U = U_0 C/C_0 \quad (2.1.)$$

ahol C az adalék koncentrációja a polimer felületi rétegében és C_0 a telítési koncentrációja.

További feltételként meghatároztak egy kritikus koncentrációt, amely alatt az adaléknak nincs kémiai hatékonysága. A hatékonyság változását egy $2l$ vastagságú polimer filmben vizsgálva az adalékvesztés sebességére az alábbi összefüggést nyerték:

$$\frac{M_0 - M_t}{M_0} = \frac{2L^2 \exp(-\beta^2 Z)}{\beta^2 (\beta^2 + L^2 + L)} \quad (2.2)$$

ahol M_0 a kezdeti adalékmennyiség, M_t a t időpontig elvesztett adalék mennyisége, L és Z dimenzió nélküli függvényei az időnek (t) és a mintavastagságnak:

$$L = \frac{lU_0}{C_0 D} \quad (2.3)$$

$$Z = \frac{Dt}{l^2} \quad (2.4)$$

D a diffúzióállandó, β az első gyöke a $\beta \tan \beta = L$ kifejezésnek, így időtől független függvénye a vastagságnak.

A (2.2) egyenlet értelmében a párolgási veszteség sebességét az adalék párolgási sebességének és diffúzióállandójának aránya határozza meg. Különböző kutatócsoportok [23-29] kísérleti eredményei azt igazolták, hogy a Calvert-Billingham megközelítés helyesen írja le az adalékok párolgási veszteségét a kritikus koncentráció megfelelő megválasztása esetén. Az adalékok illékonysága csökken a kismolekulák alkil lánc hosszának növekedésével, ezért az alkilezés hatékony módszer a párolgási veszteség csökkentésére [11].

2.3.2. Felületi adalékkiválás

A felületi adalékkiválás jól ismert a gumiiparban [30]. Amennyiben a polimer túltelített, az adalék a felületre migrál és ott kiválik. Ha a felületi kristálynukleációt semmi nem akadályozza, az adalék a felületen kristályokat képez. A folyamat diffúzióvezérelt, és a határkoncentráció megfelel az oldhatóságnak, mivel csak a többlet adalék kiválása következik be [11, 31]. Adalékvesztés akkor történik, ha a felületre kivándorolt anyag mennyisége párolgás, leoldás, vagy mechanikai dörzsölés hatására lecsökken. A felületi adalékkiválás kinetikáját nem tanulmányozták részletesen, ezért nincs bizonyíték a fenti feltételezés érvényességére.

Bár Billingham és Okopi [31] eredményei alátámasztották az elméletet, Spatafore és munkatársai [32,33] anomáliát tapasztaltak egyes adalékok esetén. Míg polipropilénből (PP) az AO-2 jelű sztearilészter oldhatatlan feleslege diffúzióvezérelt kinetika szerint kivált a felületen, a PS-1 jelű aromás foszfát a polimer mátrixban üveges külön fázist képezett. Hasonlóan, mi is eltérést tapasztaltunk a dilauril tiopropionát (TS-1) és a disztearil tiopropionát (TS-2)

adalékok viselkedése között polibutadiénben (PBD) [34]. Tútelített oldat esetén TS-1 kívándorolt a polimer felületére és ott kristályréteget képezett, TS-2 a PBD mátrixban diszpergált kristályos fázisban csapódott ki. Roe [35] szerint felületi kiválás akkor is bekövetkezhet, ha az adalék külön fázisban kristályosodik a polimer mátrixban, mivel ezek a mikrokristallitok kevésbé stabilisak, mint a felületen kialakuló nagyobb méretű kristályok, ami egy meghatározott hajtóerőt eredményez (Ostwald féle növekedés). Nah és Tomas [36] hasonlóan magyarázták a gumiban kicsapódott viasz migrációját a felületre. Arra az esetre, amikor az adalék véletlenszerű elrendeződésű, de azonos sűrűségű kristallitokat képez a polimerben, az anyag többségének a felületre történő vándorlásához szükséges időt (t) Roe [35] az alábbi összefüggéssel írta le:

$$t = \frac{l^2}{2D} \cdot \frac{RT}{2\gamma V_1} \left(\frac{C}{C_0} - 1 \right) \cdot r \quad (2.5)$$

ahol l a polimer film vastagsága, D a diffúzióállandó, R az univerzális gázállandó, γ a határfelületi feszültség a polimer és az adalékkristály között, V_1 az adalék moláris térfogata, C a teljes adalékkoncentráció, C_0 az oldhatósági érték, r az adalék kristályok átlagos mérete.

2.3.3. Adalékvesztesség kioldással

Az adalékként alkalmazott szerves anyagok többségének nagyon kicsi a gőznyomása, más szóval a levegő rossz oldószerük. Vízben jobban és majdnem minden oldószerben tökéletesen oldódnak. Abban az esetben, ha a polimert olyan folyadékba helyezzük, melyet keverünk, és amely jó oldószere az adaléknak, de nem migrál a polimerbe, akkor az adalékvesztés leoldással következik be a felületről, valószínűleg lényegesen nagyobb sebességgel, mint a levegőbe. Fontos jelentősége van a leoldással történő stabilizátor-vesztésnek vízben, vagy vizes detergensben műszalak gépi mosásánál, továbbá mosogatásnál [37-40], valamint fűtőcsöveknél [41]. Szerves oldószerekbe és olajokba történő kioldásra a vegyszeres tisztításnál, élelmiszer-csomagolásnál és kábelszigetelésnél kell gondolni. [42,43].

A leoldási és párolgási adalékvesztés hasonló mechanizmussal történik. Az adalék a felületre migrál, majd onnan távozik, leoldás esetén oldószer hatására. A folyamat diffúzióvezérelt. Mivel a folyadékoknak nagyobb a viszkozitása, mint a levegőé, a polimer/folyadék határreteg vastagsága nagyobb, mint a polimer/levegő határretegé, és a diffúziósebesség kisebb. Ha az oldószer jól oldja az adalékot és nem migrál a polimerbe, a veszteségi sebességet az adaléknak a polimeren belüli diffúziósebessége határozza meg. Összetettebb azonban a helyzet, ha az oldószerben rosszul oldódik az adalék, vagy nincs oldószerkeverés, vagy az oldószer duzzasztja a polimert. Két szélső eset határozható meg [31]:

- Ha az oldószer rosszul oldja az adalékot, akkor a leoldás sebessége lassúbb lehet, mint a polimerben történő diffúziósebessége alapján számítható. Ebben az esetben az adalékvesztés sebességét az oldószerben történő diffúziósebesség határozza meg [15,44,45].
- Ha az oldószer jól oldja az adalékot és duzzasztja a polimert, megnő a diffúzióállandó, és ezzel együtt az adalékvesztés sebessége [46,47].

Tekintettel arra, hogy az adalékoknak a diffúziója a polimer csomagolóanyagokból az élelmiszerekbe fontos kérdés, de összetett folyamat, az összefüggéseket több kutatóhelyen vizsgálják [48] elméleti [49,50] és kísérleti [51,52] alapon. Számos javaslat született a vizsgálati módszerek standardizálására. Tudományosan hasonló kérdés a gyógyszerek szabályozott adagolása, amit úgy oldanak meg, hogy a hatóanyagot polimer mátrixban oldják, vagy diszpergálják [pl.: 53-56]. A polimerből a hatóanyag diffúzió útján fokozatosan oldódik be az ol-

dószerszerű közegbe. Ebben az esetben is a kioldás sebességét a polimer/hatóanyag/oldószer hármas rendszer termodinamikai összeférhetősége, valamint a hatóanyag diffúziósebessége a polimerben és az oldószerben határozzák meg [57-59].

2.3.4. Moisan empirikus összefüggése

A polimerek adalékveszteségi sebességére Moisan írt fel empirikus összefüggést [4,60]. Különböző mennyiségű fenolos antioxidánst tartalmazó polietilén minták degradációját tanulmányozta természetes öregítéssel. Havonta mintát vettek, GPC-vel meghatározták a maradék stabilizátor tartalmát, valamint az oxidáció sebességét az infravörös spektrumban megjelenő karbonil elnyelés alapján. A kísérletek megerősítették azt a korábbi megállapítást, hogy a polimer oxidációja akkor kezdődik, amikor az adalék koncentrációja egy kritikus érték alá csökken. Megállapította, hogy a teljes adalékveszteséghez tartozó idő független a kezdeti stabilizátor koncentrációtól abban az esetben, amikor az adalékok oldhatósága kicsi a polimerben. A nagy oldhatósággal rendelkező antioxidánsoknál (AO-2, AO-4) az adalékvesztés sebessége kisebb, és függ a kezdeti koncentrációtól. Az oxidáció kezdetéhez tartozó idő (t), valamint az adalék oldhatósága (S) és diffúzióállandója (D) között az alábbi empirikus összefüggést írta fel:

$$\log t \sim \log \left(\frac{S^2}{D} \right) \quad (2.6)$$

Malík és munkatársai HALS stabilizátorok hatékonyságát tanulmányozták mesterséges öregítési kísérlettel kissűrűségű polietilénben (LDPE) és PP-ben a (2.6) összefüggés érvényességének ellenőrzésére [28,61,62]. Megállapították, hogy Moisan empirikus modellje általános érvényű, azaz a hatékony stabilizátornak jól kell oldódnia a polimerben és kis transzlációs mozgékonyssággal kell rendelkeznie. Az alábbi összefüggést írták fel a HALS stabilizátorok hatékonysági ideje (t) és az S^2/D hányados között [28]:

$$\ln t = \exp \left[A + B \cdot \ln \left(\frac{S^2}{D} \right) \right] \quad (2.7)$$

Eredményeik szerint az A tényező értéke közel azonos a stabilizálatlan polimer élettartamára mért idővel, míg a B tényezőt elsősorban a polimer típusa, kisebb mértékben az adalék kezdeti koncentrációja határozza meg.

Tocháček és Sedlár [63] PP-ben végzett kísérletei szintén alátámasztották Moisan összefüggésének általános érvényességét.

2.3.5. Adalékveszteség csökkentésének lehetőségei

A fentiekből következik, hogy a kismolekulájú adalékok fizikai veszteségének sebessége csökkenthető az illékonyosság és a diffúzióállandó csökkentésével, az oldhatóság növelésével, valamint az adalék homogén eloszlásával. További lehetőséget kínál az adalék molekulák kémiai kötése a polimerhez [64,65]. A polimerhez kötött adalékok előnyei [66]:

- Molekulárisan oszlanak el a polimerben, így teljesen oldódnak.
- Nincs felületi adalékveszteség.
- Nincs illékonyági veszteség.

Természetesen azoknál az adalékoknál, melyeknél fontos a felületre történő migráció, a kémiai kötés nem alkalmazható.

Az adalékok kémiai kötésével foglalkozó kutatások többségének a célja az antioxidánsok hatékonyságának növelése a fizikai adalékvesztés megakadályozásával. Kisebb figyelmet fordítanak más adalékok (pl.: lágallósítók [67-69], kenőanyag adalékok [70]) tanulmányozására. A kísérleti munkákat az 1960-as években kezdték, hogy a gumik (műszaki gumik, gépjármű kerekek), élelmiszeripari csomagolóanyagok és gyógyászati eszközök alkalmazhatóságát javítsák az agresszív közegekben [64]. A kémiai kötés három módszerrel történhet [66]:

1. Adalék és monomer kopolimerizációja a polimer szintézise során.
2. Konvencionális adalék reagáltatása funkcionált polimerrel.
3. Funkciós csoportot tartalmazó adalék reagáltatása polimerrel.

A polimer és az adalék reagáltatása történhet reaktív feldolgozással, vagy utólagos felületkezeléssel.

A vizsgálatok azt bizonyították, hogy a stabilizátorok kémiai kötésével jelentősen növelhető a hatékonyság és a hatékonysági idő [62,66,71-73], de számos körülményre tekintettel kell lenni az adalék kémiai felépítésének és a reakciókörülményeknek a megválasztásánál [62, 71,72,74]. Bár a kutatások jelenleg is folyamatban vannak több laboratóriumban [pl.: 75-79], a várakozástól eltérően az ipari gyakorlatban nem terjedtek el széles körben a polimerre kémiaiilag kötött stabilizátorok [80]. Az utóbbi évtizedekben a polimer kompozitok előállításánál jutott nagyobb szerephez az adalékok kémiai kötése. Itt nem az adalékvesztés csökkentése a cél, hanem a polimer/töltőanyag kölcsönhatás javítása kompatibilizáló adaléknak a töltőanyagra és/vagy a polimerre történő kémiai kapcsolásával [pl.: 81-86].

2.4. Adalékok oldhatósága

A polimerekhez használt adalékok többsége komplex molekula, és a moláris térfogatuk lényegesen nagyobb, mint a polimer egységnyi cellatérfogata. Ez azt eredményezi, hogy az adalékok nem tudnak behatolni a kristályrácsba. Az irodalom szerint [11] – a gyakorlatban alkalmazott kis koncentrációk mellett – a jól oldódó adalékok nem befolyásolják a polimer kristályosodásának mértékét. Ezért a kristályos polimerek amorf anyagként kezelhetők azzal a feltétellel, hogy az oldhatóságot a polimerre meghatározott kristályossággal korrigáljuk.

2.4.1. Oldhatóság elmélete

Egy kismolekula oldhatósága polimerekben azzal a koncentrációval definiálható, amely-nél a polimerben oldott anyag egyensúlyban van az azonos hőmérsékletű és nyomású tiszta anyaggal [11,87]. Ennek megfelelően, az oldhatóság függ az oldott anyag és a polimer közötti kölcsönhatástól, valamint a tiszta adalék fizikai állapotától. Feltételezhető, hogy az adalékok különböző kristály-módosulatainak oldhatósága eltérő, és az amorf állapotú adalék oldhatósága más, mint a kristályos anyagé.

Az adalékok oldhatóságának termodinamikai vizsgálatára az általános oldási elméletet alkalmazzák, aminek kiindulási feltétele, hogy a kristályos adalék egyensúlyban van telített oldatával a polimerben [3,11,88,89]. A kristályos anyag oldhatósága azzal az állapottal jellemezhető, amikor a folyadék halmazállapotú adalék negatív elegyedési szabadentalpiája a polimerben (ΔG_m) azonossá válik a szilárd halmazállapotú adalék megolvadásához szükséges pozitív szabadentalpiával (ΔG_f) azonos hőmérsékleten.

Egy kristályos szilárd anyag olvadásának szabadentalpiája T hőmérsékleten az alábbi összefüggéssel írható le:

$$\Delta G_f = \Delta H_f (1 - T / T_m) \quad (2.8)$$

ahol T_m a kristályos anyag olvadáspontja, ΔH_f az olvadáshője.

A polimerek és folyadékok elegyedésére vonatkozó Flory-Huggins elmélet értelmében az elegyedés parciális moláris szabadentalpiája összefüggésbe hozható a folyadék és a polimer ϕ_l , ill. ϕ_p térfogattörtjével és a komponensek kölcsönhatási energiájával [87]:

$$\Delta G_m = RT \left[\ln \phi_l + \left(1 - \frac{V_l}{V_p} \right) \phi_p + \chi \phi_p^2 \right] \quad (2.9)$$

ahol R az univerzális gázállandó, T a hőmérséklet, V_l és V_p a folyadék, ill. a polimer moláris térfogata, χ a folyadék/polimer kölcsönhatási paraméter.

A (2.9) egyenlet első két tagja a geometriai tényezők által meghatározott elegyedési entropiát fejezi ki (a keverék rendezetlenebb, mint a tiszta komponensek), a harmadik tag veszi figyelembe az elegyedésnek az ideálistól való eltérését, amit a komponensek közötti kölcsönhatás okoz. ΔG_f és $-\Delta G_m$ azonossága esetén, továbbá figyelembe véve azt, hogy az adalékok moláris térfogata lényegesen kisebb, mint a polimeré ($V_l \ll V_p$), az oldhatóság T hőmérsékleten az alábbi egyszerűsített összefüggéssel fejezhető ki:

$$-\ln \phi_l = \frac{\Delta H_f}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_m} \right) + \phi_p + \chi \phi_p^2 = H + \phi_p + \chi \phi_p^2 \quad (2.10)$$

Az adalék olvadási hőmérséklete felett ($\Delta G_m=0$) az alábbi egyszerűsített összefüggést kapjuk:

$$-\ln \phi_l = \phi_p + \chi \phi_p^2 \quad (2.11)$$

χ kölcsönhatási paraméter az adalék moláris térfogatából és az oldhatósági paraméterekből határozható meg [88]:

$$\chi = \left(\frac{V_l}{RT} \right) \cdot (\delta_p - \delta_l)^2 \quad (2.12)$$

ahol V_l a vonatkoztatási térfogat (polimer/adalék rendszerénél az adalék móltérfogata), R az univerzális gázállandó, T a hőmérséklet, δ_l és δ_p az adalék és a polimer oldhatósági paramétere, mely a kohéziós energiasűrűségből vezethető le.

Az oldhatósági paraméterből számolt Flory-Huggins kölcsönhatási paraméter csak a diszperz erőket veszi figyelembe, és figyelmen kívül hagyja a specifikus kölcsönhatásból (hidrogén-híd, dipól-dipól, stb.) származó erőket.

Roe és munkatársai [89] szerint a (2.9) egyenlet alapján előre jelezhető a fenolos antioxidánsok oldhatóságának hőmérsékletfüggése szénhidrogénekben és polietilénben. Allara és munkatársai [90] is azt találták, hogy a (2.9) összefüggéssel leírható a réz sók oldhatósága polietilénben. Billingham és munkatársai [91] azonban egy átfogóbb vizsgálat alapján azt állapították meg, hogy ez a megközelítés nem ad pontos kvantitatív értékeket az antioxidánsok oldhatóságára, de jó alapot nyújt az oldhatóságot befolyásoló tényezők megértéséhez, valamint a kísérleti adatok extrapolálásához. A termodinamikai összefüggések alapján Billingham az alábbi következtetéseket vonta le az adalékok várható oldhatóságáról [11]:

1. Az oldhatóságot három fő tényező határozza meg: az adalék olvadáshője, moláris térfogata és a polimerrel való kölcsönhatás szabadenergiája. Mivel a polimerek moláris térfogata nagyon nagy, $(1-V_l/V_p)$ értéke közel van 1-hez. Feltételezhető ezért, hogy az adalékok moláris térfogata nem befolyásolja jelentősen az oldhatóságot a polimerekben.
2. Jelentős hatása van az adalék fizikai állapotának. A stabilisabb kristály (nagyobb ΔH_f) várhatóan kisebb oldhatósággal rendelkezik, mint a kevésbé stabilis kristálmódosulata ugyanannak az adaléknak. Üveges állapotban tovább nő az oldhatóság. Ez fontos szempont, mivel a fenolos antioxidánsok hajlamosak üveges állapotban lehűlni olvasztás után.
3. Ha χ hőmérséklet-független volna, feltételezhetően az $1/T$ függvényében ábrázolt $\ln \phi_l$ értékek meredekségéből meghatározott oldáshő T_m felett nulla lenne, az alatt $\Delta H_f/R$ értéknek felelne meg. χ azonban hőmérsékletfüggő, így az elmélet azt jelzi előre, hogy T_m -nél az oldáshő ΔH_f -el megváltozik. Ha χ független az adalék és a polimer moláris térfogatától, akkor az $1/V_p - \ln \phi_p$ összefüggés lineáris, meredeksége V_l értéknek és tengelymetszete az adalék oldhatóságának felel meg.

Az oldhatóság hőmérsékletfüggése a Van't Hoff egyenlettel írható le abban az esetben, ha a vizsgált tartományban sem a polimer, sem az adalék nem megy át fázisátalakuláson [92]:

$$S_m = S_{m0} \exp(-\Delta H_m / RT) \quad (2.13)$$

ahol T a hőmérséklet, R a gázállandó S_m a moláris oldhatóság, ΔH_m a moláris oldáshő, S_{m0} az előexponenciális tényező.

A Van't Hoff egyenlet alapján az oldhatósági értékekből meghatározható az oldáshő. Feltételezések szerint [11,93] a (2.13) egyenlet a polimer/adalék rendszerekre ideális esetben is csak szűk hőmérséklettartományban érvényes, mivel széles hőmérséklettartományban bekövetkezik az adalékok és a polimerek fázisátalakulása (kristályos olvadás).

2.4.2. Kísérletileg meghatározott oldhatóságok

Az adalékok polimerekben való oldhatóságának a meghatározására Billingham és munkatársai, valamint Moisan folytattak átfogó kísérleti munkát az 1970–1980-as években. Bár a polimer kristályosságának fontos szerepe van az oldhatóságban, a korábbi publikációk többségében a polimer egészére vonatkoztatott oldhatósági értékek szerepelnek, figyelmen kívül hagyva a polimer morfológiáját és kristályosságát. Moisan [94] rámutatott arra, hogy az adalékok oldhatósága és oldáshője kissűrűségű polietilénben nemcsak a polimer kémiai szerkezettől függ, hanem a termikus előéletől, a sűrűségtől és a morfológiától is. A fenolos antioxidánsok oldhatósága és oldáshője jelentősen csökken a polimer sűrűségének növekedésével, vagy nyújtás hatására. A két kutatóhely eredményei jó egyezést mutattak. Eltérést tapasztaltak

azonban a nagy molekulatömegű pentaeritritiltetrakis[3-(3,5-di-*tert*-butil-4-hidroxifenil)propionát] antioxidáns (AO-1) polipropilénben mért oldhatóságában. Moisan [4] az eltérést a mérési módszerek különbségének tulajdonította. Elméleti megfontolásokra alapozva Billingham [11] viszont arra következtetett, hogy valószínűleg a két kutatóhelyen eltérő kristálymódosulatban vizsgálták az AO-1 antioxidánst, amely a minta előéletétől (készítési módjától) függően többféle kristálymódosulatot képezhet. A feltevések igazolására azonban nem végeztek kísérleteket.

Billingham és munkatársai [91] különböző fenolos antioxidánsok oldhatóságát hasonlították össze *n*-dodekánban és PP-ben. Megállapították, hogy a (2.9) egyenlet jó alapot ad az oldhatósági értékek extrapolálásához, de nem alkalmas arra, hogy az oldószerekben mért oldhatósági értékekből következtessünk a polimerekben való oldhatóságra. Billingham [11] ezt azal magyarázta, hogy χ függ a hőmérséklettől és az oldószerrel, különbözik a kis- és nagymolekulájú szénhidrogénekben. Későbbi munkáiban [31,95] újabb magyarázatot adott. Kísérleti eredményekre alapozva az adalékoknak különböző szénhidrogén polimerekben mért eltérő oldhatóságát a keveredési többlet entrópia-különbségekre (az oldott molekula szabadsági fokának különbségére) vezette vissza, de ennek az elméleti megfogalmazásnak a fizikai tartalmát nem fejtette ki.

Dudler [96] HALS stabilizátorok és nitroxi származékaik oldhatóságát hasonlította össze különböző poliolefinekben (iPP, LDPE, HDPE, LLDPE). Megállapította, hogy az aminok minden esetben jobban oldódnak a polimerben, mint a nitroxi származékaik. Az eltérés minden valószínűség szerint az adalék és a polimer közötti kölcsönhatás változására vezethető vissza. Mar'in és munkatársai [97] három különböző adalék oldhatóságát vizsgálták eltérő típusú alifás poliamidokban 40 °C-on. Megállapították, hogy az aminok oldhatósága maximumon megy keresztül 8CONH/100C amid csoport tartalomnál, míg a gátolt fenol oldhatósága csökken a polimer amid csoport koncentrációjának növekedésével. Slark és Hadgett [98] azo típusú festékek oldhatóságát tanulmányozták különböző funkciós csoport tartalmú polimerekben az üvegesedési hőmérséklet felett. Megfogalmazásuk szerint az oldhatóságot a festék/polimer affinitás határozza meg, ami az endoterm fizikai erők és az exoterm specifikus kölcsönhatás eredője. Az előbbi az oldhatósági paraméterek közötti különbség írja le, az utóbbit az O-H csoport IR frekvenciájának eltolódása jellemez, amit a festék hidroxil csoportja és a polimer elektron-donor csoportja közötti specifikus kölcsönhatás okoz.

Az adalékok oldhatósága általában csökken a molekulatömeg növekedésével, ezért a gyakorlatban alkalmazott adalékok oldhatósága igen kicsi a poliolefinekben [11,95]. Azonban az adalék alakja is befolyásolja az oldhatóságot, ezért nincs egyértelmű összefüggés a molekulatömeg és az oldhatóság között. A (2.10) egyenletnek megfelelően az adalék oldhatóságát az olvadási hőmérséklet és az olvadáshő egyaránt befolyásolja. Azoknál az adalék molekuláknál, melyek könnyen kristályosodnak és nagy olvadáshővel rendelkeznek, nagy a (2.10) egyenlet jobb oldalán az első tag (H) értéke. Az adalék molekula szimmetriájának csökkenésével csökken T_m , ami az oldhatóság növekedését eredményezheti még abban az esetben is, ha ΔH_f nő [11]. Homológ sort képező adalékok esetén, ahol az alkil láncok hossza változik, csökken az olvadási hőmérséklet és nő az olvadáshő. Az ilyen adalékoknak nő az oldhatósága poliolefinekben az alkil lánc hosszának növekedésével, amit a (2.10) egyenletben a H tag értékének, valamint a polimer/adalék összeférhetőséget jellemző χ paraméternek a csökkenése fejez ki. Benzofenon származékok tanulmányozásával megállapították, hogy szobahőmérsékleten C₁–C₈ tartományban nő az oldhatóság izotaktikus polipropilénben (iPP), de az alkil lánc hosszának további növelése csak kis változást eredményez [11].

Különböző antioxidánsok és UV stabilizátorok PP-ben mért oldhatóságát összehasonlítva [31,74,91,99] megállapítható, hogy az oldhatóság változása a hőmérséklettel megfelel a Van't Hoff összefüggésnek. Néhány adalék olvadási hőmérsékleténél töréspont figyelhető meg, de a T_m feletti oldáshő nem becsülhető meg az oldhatóság hőmérsékletfüggéséből. A széles hőmérséklettartományban végzett vizsgálatok esetén a grafikonok összetettek, mivel az oldhatóságot a polimer kristályok megolvadása is befolyásolja [100]. Shlyapnikov és Mar'in [101] iPP-ben, LDPE-ben és poli-4-metil-pentén-1-ben különböző antioxidánsok oldhatóságát tanulmányozták 30–200 °C hőmérséklettartományban. Több töréspontot figyeltek meg a Van't Hoff diagramon, amit az esetek többségében a polimer szerkezetváltozására lehetett visszavezetni. Az adalékok olvadási hőmérsékleténél nem minden esetben változott meg az $1/T - \log S_m$ összefüggés meredeksége.

Bár a gyakorlati életben nagy a jelentősége, kevés irodalmi adat áll rendelkezésre az adalékok oldhatóságára polimer keverékekben. Kulich és Wolkowicz [102] ABS modellezésére SAN és PBD keverékekben tanulmányozták különböző tiopropionátok, foszfítok és egy fenolos antioxidáns megoszlását és hatékonyságát. Megállapították, hogy a vizsgált adalékok elsősorban az elasztomer fázisban dúsulnak fel, a számított oldhatósági paramétereknek megfelelő arányban. A magas hőmérsékletű stabilitás arányos a degradációra legérzékenyebb elasztomer fázisban lokalizált adalékkal. Egy későbbi munkában [103] HALS stabilizátor megoszlását vizsgálták SAN/PBD keverékben. Ismét azt az eredményt kapták, hogy az adalék elsősorban az elasztomer fázisban oldódik, olyan mértékben, ami megfelel az oldhatósági arányoknak. Billingham és munkatársai [104] AO-2 antioxidáns és egy UV stabilizátor megoszlását vizsgálták EPR/iPP keverékekben. Ők is azt tapasztalták, hogy az adalékok elsősorban az elasztomer fázisban dúsulnak fel, és a feldúsulás mértéke nő a hőmérséklet emelésével. A kísérleti adatok extrapolálásából azt a következtetést vonták le, hogy a feldolgozási hőmérsékleten csaknem a teljes adalékmennyiség az elasztomer fázisban oldódik. Billingham és Garcia-Trabajo [105] számítása szerint az adalékoknak nagy migrációs sebességgel kell rendelkezniük a kisméretű diszpergált elasztomer részecskék és a mátrix polimer között ahhoz, hogy pótolni tudják az adalékfogyást bármelyik fázisban.

Összefoglalva megállapítható, hogy a szakirodalomban viszonylag kevés kísérleti adat áll rendelkezésre az adalékok oldhatóságára. A különböző laboratóriumok eredményei esetenként jelentősen eltérnek, és nincs egységes magyarázat a különbségek okára. Bár az egyensúlyi oldhatóság elméletet több kutató érvényesnek találta a vizsgált adalékokra, Billingham szerint a (2.10) egyenlet csak jó alapot ad az oldhatósági értékek extrapolálásához, de nem ad pontos kvantitatív értékeket. Az egyenlet több egyszerűsítést tartalmaz: *a)* az oldott anyag és a polimer móltérfogatának hányadosát nullának tekinti; *b)* az oldhatósági paraméterekből számolt Flory-Huggins kölcsönhatási paraméter (χ) nem veszi figyelembe a molekulák közötti specifikus kölcsönhatásokat. Az oldhatóság meghatározására a kristályos adalék termikus jellemzőiből indulnak ki a kutatók, és nem tanulmányozták sem a termikus előélet hatását az adalék morfológiájának változására, sem az adalék molekulák közötti specifikus kölcsönhatásokat. Ellentmondásos az is, hogy az adalékok oldószerekben mért oldhatóságából lehet-e következtetni a kristályos polimerekben mért oldhatóságra. A feltételezések szerint a gyakorlatban alkalmazott koncentrációk mellett a jól oldódó adalékok nem befolyásolják a polimer kristályosságát, így az adalékmentes polimer amorf hányadára vonatkoztatott oldhatóságot sem, de a saját korábbi tapasztalataink ennek ellentmondottak. Nem tanulmányozták, hogy heterogén polimer keverékekben az adalékmegoszlást a fázisok között az oldhatósági viszonyok mellett milyen más tényező befolyásolja. A feldolgozás utáni adalékmegoszlás újrendeződésének lehetőségéről a polimer fázisok között csak feltételezések vannak, melyeket kísérletileg nem ellenőriztek.

2.5. Adalékok diffúzióállandója

A gyakorlati élet szempontjából igen fontos kérdés a kismolekulájú anyagok diffúziója polimerekben, ezért számos kutatóhelyen tanulmányozzák. Ilyen gyakorlati probléma a polimer csomagolóanyagoknak a gázáteresztő-képessége, vagy a polimer szálak színezhetősége. A polimerek stabilizálásánál a hatékonysági idő szempontjából van jelentősége, mivel a diffúzióállandó az egyik adalékveszteségi sebességet meghatározó tényező [(2.6) egyenlet].

Az adalékok diffúziója viszonylag nagyméretű molekuláknak kuszált makromolekulák közötti mozgását jelenti, ezért magában foglalja mindkét anyag együttes mozgását. Ennek megfelelően a diffúzióállandó függ az adalék méretétől és alakjától, valamint a polimer szabadterefogától és annak eloszlásától. Cicchetti és munkatársai [106] szerint a diffúzióállandó a migráló molekula térfogatának és a két anyag közötti összeférhetőségnek a függvénye. Lustoň [2] arra következtetett, hogy minél nagyobb a dipólus momentuma a diffundáló molekulának és minél nagyobb a polaritása a polimernek, annál kisebb a diffúzióállandó, mivel a migráló molekula és a polimer funkciós csoportjának elválasztása nehéz a specifikus kölcsönhatások miatt. Duda és Vrentas [107] analízise azonban azt mutatta, hogy a diffúzióállandót a polimer és a migráló molekula közötti termodinamikai kölcsönhatás csak kismértékben befolyásolja. Slark és Hadgett [98] munkája ezt alátámasztotta.

2.5.1. Polimer szerkezetének hatása

Az adalékok diffúziója a polimerekben aktivált folyamat. A diffúzióállandó (D) hőmérsékletfüggését a leggyakrabban Arrhenius egyenlettel írják le [15, 89, 106, 108-117]:

$$D = D_0 \exp(-E_D/RT) \quad (2.14)$$

ahol D_0 az előexponenciális tényező, E_D a diffúzió aktiválási energiája, R az univerzális gázállandó és T a hőmérséklet.

Bár a diffúzióállandó hőmérsékletfüggése számos esetben megfelel a (2.14) egyenletnek, szélesebb hőmérséklettartományban az Arrhenius összefüggés elhajlik [118, 119], a WLF egyenlet jobban illeszthető [31, 120].

A szabadterefogat-elméletnek megfelelően egy molekula mozgékonyasága egy közegben attól függ, hogy milyen valószínűséggel talál a környezetében megfelelő méretű lyukat az elmozduláshoz [121-123]. A szabadterefogat-elméletet Doolittle összefüggéséből kiindulva dolgozták ki. Doolittle [124] az egyszerű szénhidrogének viszkozitására (η) az alábbi empirikus egyenletet vezette le:

$$\eta = A' \exp(Bv_0/v_f) \quad (2.15)$$

ahol A' és B állandók, v_0 a fajlagos térfogat határértéke atmoszférikus nyomáson (0 K hőmérsékletre extrapolált, hipotetikus állapotnak megfelelő érték), v_f a fajlagos szabadterefogat:

$$v_f = \bar{v} - v_0 \quad (2.16)$$

ahol \bar{v} az átlagos fajlagos térfogat.

A Doolittle egyenlet olyan hőmérséklettartományra vonatkozik, ahol a szabadterfogat aránya nagy. A relatív szabadterfogat az üvegesedési hőmérséklet közelében jelentősen lecsökken, ami a viszkozitás erős növekedését eredményezi [125]. Williams, Landel és Ferry [126] a Doolittle egyenletből kiindulva a polimerek szabadterfogatát az üvegesedési hőmérséklethez (T_g) közeli tartományban [T_g és (T_g+100) között] az alábbi összefüggéssel írták le:

$$v_f = v_g [0.025 + \Delta\alpha(T - T_g)] \quad (2.17)$$

ahol v_g a fajlagos térfogat az üvegesedési hőmérsékleten, $\Delta\alpha$ az üvegesedési hőmérséklet felett és alatt mért hőtágulási együtthatók különbsége.

Cohen és Turnbull [121] a diffúziót egy molekulának szilárd gömbökből képzett folyadékban történő translációs mozgásaként kezelték. Ennek megfelelően a diffúzió nem a szokásos értelemben vett aktiválás eredménye, hanem a folyadék szabad térfogata átrendeződésének következménye. Doolittle egyenlete alapján a diffúzióállandót valószínűség függvénynek írták le: D annak a valószínűségét adja meg, hogy a molekula talál egy V^* kritikus térfogatú, vagy annál nagyobb lyukat a környezetében, amely elegendő az elmozdulásához:

$$D = A \exp(-\gamma V^*/V_f) \quad (2.18)$$

ahol V_f a szabadterfogat molekulánként, melynek meghatározásához a molekula által elfoglalt térfogatként a szerzők a van der Waals térfogatot vették figyelembe. Feltételezésük szerint a V^* kritikus térfogat $10V_f$ nagyságrendű. A szabadterfogat átfedésének korrigálására bevezetett γ numerikus tényező értéke 1/2 és 1 között van, és a γV^* szorzat a molekuláris térfogathoz közeli érték. Az exponenciális összefüggés A előtagja a diffundáló molekula hozzájárulását adja meg a diffúzióállandóhoz:

$$A = ga^*u \quad (2.19)$$

ahol a^* megközelítőleg a molekula átmérőjének felel meg, g a geometriai tényező és u a kinetikus gázsebesség.

Peterlin [123] szerint a szabadterfogatot entrópia tényezőként kell kezelni, amely egy szorpciós hely képződési valószínűségének a mértéke, és nem valóságos üregek eloszlását adja meg.

A szabadterfogat-elméletet továbbfejlesztve Vrentas és Duda [125,127-131] az alábbi összefüggést írták fel az oldószerek diffúziójára amorf polimerekben:

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \exp\left[-\frac{\gamma(\omega_1 \hat{V}_1^* + \omega_2 \xi \hat{V}_2^*)}{\hat{V}_{FH}}\right] \quad (2.20)$$

ahol D_0 az előexponenciális tényező, E a migráló molekula elmozdulásához szükséges kritikus energia, R az univerzális gázállandó, T a hőmérséklet, \hat{V}_1^* és \hat{V}_2^* a migráló molekula és a polimer fajlagos kritikus lyuk szabadterfogata, \hat{V}_{FH} a polimer átlagos lyuk szabadterfogata, ω_1 és ω_2 a migráló anyag és a polimer tömegtörtje. γ átfedési tényező azt a hatást veszi figyelembe, hogy ugyanazon a lyukon több molekulának kell áthaladnia. ξ a migráló

molekula kritikus moláris térfogatának és az elmozduló polimer szegmens kritikus moláris térfogatának az aránya:

$$\xi = \hat{V}_1^* M_1 / \hat{V}_2^* M_{2j} \quad (2.21)$$

ahol M_1 és M_{2j} a migráló molekula és a mozgó polimer szegmens molekulatömege.

Paul [132] az oldószereknek polimerekben történő diffúziójára az alábbi hőmérséklet- és szabadterfogat-függő egyenletet vezette le:

$$D = D_0 \sqrt{T} \exp\left(-\frac{\gamma \bar{V}_1}{\hat{V}_{FH}}\right) \quad (2.22)$$

$$\hat{V}_{FH} = V - \omega_1 v_{01} - \omega_2 v_{02} \quad (2.23)$$

ahol D_0 az előexponenciális tényező, T a hőmérséklet, γ az átfedési tényező, \bar{v}_1 a migráló molekula átlagos fajlagos térfogata, V a rendszer térfogata, ω_1 és ω_2 a migráló anyag és a polimer tömegtörtje, v_{01} és v_{02} a migráló molekula és a polimer 0 K hőmérsékletre extrapolált fajlagos térfogata.

A bemutatott összefüggésekből következik, hogy a kismolekulájú anyagok diffúziójának sebessége a polimerekben függ a lyukak számától és méreteloszlásától, továbbá a lyukak képződési sebességétől. Az előbbi a polimer láncok elrendeződésének szorossága határozza meg, ami arányban áll a szabadterfogattal és a sűrűséggel. A lyukképződés sebessége a polimer szegmensmozgékonyaságától függ, így a lánc merevségétől és a kohéziós energiától [133]. A polimerben található lyukak mérete nem elegendő ahhoz, hogy egy stabilizátor molekula beférjen, mivel a stabilizátorok lényegesen nagyobbak, mint az egyszerű gáz molekulák. Ha a szegmensmozgás megfelelően nagy a polimerben (elasztikus állapot), akkor egy szegmens elmozdulásával kellő méretű lyuk képződik anélkül, hogy a makromolekula többi szegmensének eloszlása megváltozna. Így az elemi diffúziós lépésben a polimernek viszonylag kevés szénatomja vesz részt. Kauzmann és Eyring [134] szerint a tényleges diffúziós folyamathoz szükséges szegmenshossz függ a polimer típusától, és 20-30 szénatomnak felel meg.

Minden olyan tényező, ami csökkenti a polimer szegmensek mozgékonyaságát, növeli a diffúzió aktiválási energiáját [11]. Általában a diffúzió sebessége csökken és az aktiválási energia nő, ha a polimer poláris vagy metil csoportot tartalmaz az oldalláncban [2]. Ennek oka, hogy a metil oldalcsoport csökkenti a főlánc flexibilitását [89,111,135], a poláris oldalcsoportok növelik a kohéziós energiát [136]. Az oldalláncként csatolt telítetlen csoportok csökkentik [137], míg a főláncba beépült telítetlen csoportok növelik [138] az adalékok diffúziósebességét. Az utóbbit azzal magyarázzák [2], hogy a telítetlen polimer molekulák nagyobb belső mozgékonyasággal rendelkeznek, mint a hidrogénezett megfelelőjük.

Mivel az adalék molekulák nem tudnak behatolni a polimer kristályaiba anélkül, hogy az teljesen le ne bomoljon [11], a diffúzió az amorf fázisra korlátozódik [139-144]. Ennek megfelelően kristályos polimerekben az adalék molekulák diffúziójához rendelkezésre álló relatív (frakcionált) fajlagos szabadterfogot (f_a) az amorf fázis fajlagos térfogatával arányos, és a Doolittle-féle összefüggés [124] alapján az alábbiak szerint írható fel:

$$f_a = \phi_a \frac{v_a - v_0}{v_0} \quad (2.24)$$

ahol v_a az amorf fázis fajlagos térfogata az adott hőmérsékleten, v_0 a polimer 0 K hőmérsékletre extrapolált fajlagos térfogata, ϕ_a az amorf fázis térfogattörtje.

2.5.2. Polimer fizikai állapotának hatása

A polimerekhez használt adalékanyagok diffúzióját jelentősebben befolyásolja a polimer fizikai állapota, mint a gázokét és a szokásos oldószerekét. A polimer üvegesedési hőmérséklete alatt gyakorlatilag nem mérhető diffúzió [113]. A szegmensmozgékonyság változásával függ össze, hogy az üvegesedési hőmérsékleten hirtelen megnő a diffúzióállandó [145]. A térhálósítás szintén befolyásolja a diffúzió sebességét, ha a keresztkötések közötti távolság olyan kicsi, hogy a szegmensmozgás korlátozottá válik [145]. A keresztkötések számának növekedésével csökken a diffúzióállandó, és a hatás annál jelentősebb, minél nagyobb a diffundáló molekula mérete [146,147].

A kísérletek azt mutatták, hogy a diffúzióállandó nemcsak az amorf hányad mennyiségével arányos, hanem a kristályosítási körülményektől is függ. A változás irányára és a változást befolyásoló tényezőkre azonban nincs egyértelmű magyarázat a szakirodalomban. Michaels és munkatársai [141, 142], valamint Vieth és Wuerth [143] arra következtettek, hogy a diffúzióállandót a krisztallitok által képzett térháló befolyásolja. Klein és Briscoe [114] azt tapasztalták, hogy a hosszú lineáris láncú molekulák diffúziója lassabb a hirtelen hűtött PE-ben, mint a lassan hűtött polimerben. A jelenséget Klein [148] azzal magyarázta, hogy a hirtelen hűtött polimerben a kristályos lamellákat összekötő molekulák áthaladnak a rendezetlen fázison, melynek a többi komponense: néhány lamella szabálytalanul elrendeződő molekulái között összegabalyodott makromolekula, szabad láncvégek, szabad makromolekulák, és a hajtogatott szerkezet szabálytalan részei. A kötőmolekulák és az összegabalyodott makromolekulák gyakorlatilag mozdíthatatlanok, mert egyidejűleg tartoznak az amorf fázishoz és a kristályos lamellákhoz. Billingham és munkatársai [120] megállapították, hogy különböző benzofenon származékok diffúziója azonos hőmérsékleten kétszer olyan gyors a 130 °C-on izotermikusan kristályosított izotaktikus PP-ben, mint a hirtelen hűtött polimerben. Az UV mikroszkópiás vizsgálatok azt mutatták, hogy a polimer kristályosodása során első lépésben az adalékok kiszorulnak a szferolitokból, majd a szferolithatáron mérhető sebességnél lassabban bediffundálnak a szferolitokba, a sugarak mentén.

2.5.3. Adalék jellemzőinek hatása

A szabadtérfogat-elméletnek megfelelően a diffúzióállandó függ a migráló molekula méretétől, de a szakirodalomban nem találtunk általános érvényű összefüggést a kapcsolat leírására. Cohen és Turnbull [121] szerint az oldószerek diffúzióállandója a migráló anyag molekuláris térfogatával és a molekuláris szabadtérfogattal arányos [(2.18) egyenlet]. Vrentas és Duda (2.20) egyenlete szerint a szabadtérfogat mellett a migráló molekula és az elmozduló polimer szegmens kritikus moláris térfogatának aránya a meghatározó tényező. Park [149] a diffúzióállandó és a migráló anyag moláris térfogata között exponenciális összefüggést állapított meg, azonban ez az összefüggés nem bizonyult általános érvényűnek minden vizsgált anyagra. Ezért módosította az egyenletet egy minimális molekula átmérő (d) tényezővel [150]:

$$D = K \exp(AV + Bd) \quad (2.25)$$

ahol A , B és K állandók, V a diffundáló anyag moláris térfogata.

A kísérleti eredmények szerint a lineáris hosszúlancú molekulák diffúzióállandója csökken a molekula hosszának növekedésével a polimerekben [114,117,138,146,147,151-153]. Az összefüggést az alábbi matematikai kifejezéssel írták le:

$$D = K \cdot M^{-n} \quad (2.26)$$

ahol M a molekulatömeg, K és n állandók, melyek függenek a polimer típusától, valamint a diffundáló anyag típusától és tulajdonságaitól.

A (2.26) egyenlet állandói csak azonos polimerre és homológ sort alkotó diffundáló molekulákra érvényesek [2]. Ezen túlmenően, a normál paraffinok hosszának növekedésével csak egy adott molekulahosszig változik a diffúzióállandó [146,147,151,152]. A molekulahossz határértéke függ a makromolekulák szegmensmozgékonyaságától és a polimer szabadtérfogatától.

Roe és munkatársai [89] néhány fenolos antioxidánsra érvényesnek találták a (2.26) összefüggést, azonban nem minden vizsgált adalékra, mivel a diffúzióállandót nemcsak a diffundáló anyag molekulatömege, hanem a térbeli szerkezete is befolyásolja. A molekula ciklizálása és az elágazások csökkentik a diffúzióállandót [146,147,151-155], amit a diffundáló anyag térfogatának növekedésére vezettek vissza [2, 135,156,157]. Az elágazott és ciklizált molekulák nagyobb átmérőjűek, mint a lineáris megfelelőjük, ezért nagyobb lyukra van szükség a diffúzióhoz. A vizsgálati eredmények egyértelműen bizonyították, hogy a molekula terjedelmének nagyobb a hatása a diffúzióállandóra, mint a molekula hosszának, hasonló molekulatömegek esetén. Glenz és munkatársai [158] szerint néhány kivételtől eltekintve lineáris összefüggés állapítható meg $1/D$ és egy mérettényező között, amelyet a leghosszabb molekula-átmérő és két egymásra merőleges átmérő szorzatából számoltak. Paul [132] a diffúzióállandót a migráló molekula fajlagos térfogatával hozta összefüggésbe [(2.22) egyenlet].

DeGennes [159] a flexibilis hosszú lineáris molekulák diffúzióját kígyószerű araszoló mozgással írta le ("reptation" process). Ennek a megközelítésnek az alapján arra lehet következtetni, hogy D_0 arányos a molekula hosszának négyzetgyökével, és a diffúzió aktiválási energiája (E_D) független a molekulatömegtől [11]. Moisan [4] véleménye szerint csak nagyon kevés dialkil-tiodipropionát adalék elég hosszú ahhoz, hogy kígyószerű mozgással diffundáljon a polimerekben. Ezt a feltételezést alátámasztja Dubini és munkatársainak [110] munkája, akik különböző molekulatömegű dialkil-tiopropionátok és hidroxibenzofenonok diffúzióját tanulmányozták iPP-ben 80 és 110 °C hőmérséklettartományban. Azt tapasztalták, hogy $\ln D_0$ és E_D mindkét rendszer esetén lineárisan nő a szénatom-szám növekedésével. A tiopropionátok értékei és azok változása a hőmérséklettel kisebb, mint a kevésbé flexibilis hidroxibenzofenonoké. Későbbi munkájukban [106] a különböző molekulatömegű tiopropionát észterek és hidroxibenzofenonok LDPE-ben, HDPE-ben és iPP-ben mért diffúzióállandójának hőmérsékletfüggése alapján az alábbi általános összefüggést írták fel:

$$\ln D = -14.8 - 0.064 \frac{E_D}{T} \quad (2.27)$$

Moisan [4,94,160] PE-ben végzett kiterjedt kísérleti munkája során azt állapította meg, hogy az antioxidánsok többségénél az olvadásponton megváltozik a (2.14) Arrhenius összefüggés meredeksége. Ezt az eredményt Billingham [11] kétségbevonta, és annak tulajdoníto-

ta, hogy a vizsgálatok során minden valószínűséggel megváltozik a polimer morfológiája a tárolás (fizikai öregedés) hatására.

Az irodalom felmérése alapján azt a következtetést vonhatjuk le, hogy bár a kutatók feltártak számos olyan tényezőt, ami befolyásolja az adalékok diffúzióállandóját, több kérdés nyitott maradt. A diffúzióállandó változását a hőmérséklettel és a molekulamérettel az Arrhenius összefüggés szerint, ill. a molekulatömeg függvényében vizsgálták. Általában homológ sorokat tanulmányoztak, amelyekre a meghatározott összefüggések csak bizonyos határokon belül érvényesek, nem dolgoztak ki általános összefüggést, az eltérő méretű és alakú adalékok diffúzióállandójára. Nem vizsgálták a szabadterfogat-elmélet alapján felírt elméleti összefüggések érvényességét az adalékokra. Az is vitatott, hogy az Arrhenius összefüggésben megjelenő töréspont az adalék, vagy a polimer szerkezetváltozásával függ-e össze. Megállapították, hogy a kismolekulájú anyagok diffúzióállandója kristályos polimerekben függ a kristályosítás körülményeitől, de nem határozták meg a változást befolyásoló tényezőket.

2.6. Adalékok kölcsönhatása

Az adalékok kölcsönhatásának kérdését az teszi jelentőssé, hogy – mint a bevezetőben ismertettem – az esetek többségében nem egyetlen adalékot, hanem adalék "csomagot" kevernek a kereskedelmi műanyag termékekbe. A tapasztalat azt bizonyította, hogy az adalékok fizikai vagy kémiai kölcsönhatása megváltoztatja a hatékonyságot, bizonyos esetben negatív (antagonizmus, pl.: [161,162]), máskor pozitív irányban (szinergizmus, pl.: [69]). A változás irányát és mértékét az adalékok kémiai szerkezete és az adalérendszer összetétele határozza meg. A fizikai kölcsönhatás eredményeként megnő a látszólagos molekulatömeg vagy térfogat, ami csökkenti a diffúzióállandót [15,106,110].

Tüdös és munkatársai [163] a különböző stabilizátor rendszerek (aromás amin antioxidánsok + HALS vegyületek, fenolos antioxidánsok + HALS vegyületek, fenolos antioxidánsok + szekunder antioxidánsok) hatékonyságában tapasztalt szinergizmust és antagonizmust az adalékok, illetve az oxidáció során képződő származékaik kémiai kölcsönhatásával magyarázták. Vyprachtický és munkatársai [164] szerint a fenolos antioxidánsok és a HALS stabilizátorok közötti antagonizmus olyan komplex folyamatok együttes hatásából ered, melyek nem járulnak hozzá az antioxidáns hatékonyságához: a fenol-HALS rendszerben kialakuló kölcsönhatások a nitroxid koncentráció irreverzibilis csökkenését és/vagy a nitroxid képződés csökkenését, valamint a fenoxil átalakulásait eredményezik. Barret és munkatársai [165, 166] gátolt fenolok és aromás aminok, valamint HALS vegyületek kölcsönhatását tanulmányozták polimeranalóg apoláris és poláris oldószerekben. Megállapították, hogy a gátolt fenol és az aromás amin keverékekben a fenol átalakulása felgyorsul, míg az amin élettartama megnő. A jelenséget azzal magyarázták, hogy az aminok a fenolos OH hidrogén atomjának elvonásával regenerálódnak. Gátolt fenol és HALS stabilizátor keverékeknel minden esetben antagonisztikus hatást tapasztaltak. Ebben az esetben is arra vezették vissza a hatékonyság-csökkenést, hogy a fenol egy része az amin regenerálódását biztosítja. A kölcsönhatás független volt a fenolos antioxidáns molekuláris szerkezetétől és az oldószer polaritásától. Allen és munkatársainak [167] kísérletei ezzel szemben azt mutatták, hogy HDPE-ben a gátolt fenol + HALS rendszerek a termooxidatív stabilizálásban szinergikus hatásúak, míg a fotooxidációban a kölcsönhatásoktól függően szinergikusak, vagy antagonisztikusak. Azt állapították meg, hogy kölcsönhatásnak jelentősebb szerepe van HDPE-ben, mint PP-ben, amiből arra következtettek, hogy a polimer mátrix tulajdonságai erősen befolyásolják a termikus és a fénystabilizátorok közötti kölcsönhatást.

Yachigo és munkatársai szerint [168] a félig gátolt fenolos antioxidánsok a tiopropionátokkal hidrogén-hídon keresztül asszociálódnak, ami IR spektroszkópiával kimutatható. Ennek a specifikus kölcsönhatásnak jelentős szerepet tulajdonítottak a két antioxidáns szinergikus stabilizáló hatékonyságában. A szerzők következtetésének ellentmondanak a kísérleti eredmények, melyek azt mutatják, hogy a félig gátolt fenolt tartalmazó keveréknél hosszabb hatékonysági idővel rendelkeznek a megfelelő teljesen gátolt fenol/tiopropionát kompozíciók. Ez utóbbi adalékpároknál nem tapasztalható specifikus kölcsönhatás.

A polimerek összeférhetőségét meghatározó paraméterekből kiindulva Coleman és munkatársai [169] speciális polimer stabilizátort terveztek a poláris polimerek stabilizálására. Gátolt fenolok tanulmányozása során megállapították hogy a poli(2,6-diizopropil-4-vinilfenol) (PDIPP) csak kis mértékben mutat önasszociációt, de erősen kölcsönhat olyan polimerekkel, melyek észter karbonilt, éter oxigént, vagy hasonló funkciós csoportot tartalmaznak. Azt tapasztalták, hogy a PDIPP összeférhető politetrafuránnal és egyidejűleg hatékony polimer-antioxidánsként viselkedik.

A szervesetlen adalékok (pigmentek, töltőanyagok) megváltoztatják, gyakran csökkentik a polimerhez kevert szerves adalékanyagok hatékonyságát. Ezért a pigmentált és töltőanyag-tartalmú polimerek stabilizálása külön figyelmet kíván [170]. Bertin és munkatársai [171] a szerves adalékok hatékonyságának csökkenését azzal magyarázták, hogy adszorbeálódnak a szervesetlen adalék felületen és/vagy kölcsönhatásba lépnek vele. Roe [35] rámutatott arra, hogy a stabilizátorok adszorpciója a szervesetlen adalékok felületén nem minden esetben eredményez hatékonyság csökkenést, mivel csökken a migrációsebesség, valamint a párolgási és kioldási adalékvesztés a polimerből. Choi [172] kísérletei azt bizonyították, hogy a természetes gumiból csökken a fenolos antioxidánsok veszteségi sebessége a rendszerhez kevert szilika mennyiségének növelésével, amit a szerző az adalékok között fellépő hidrogén-híd kötés hatásának tulajdonított.

A kezeletlen TiO_2 pigment jelentősen befolyásolja a stabilizátorok hatékonyságát. Ruddell és munkatársai [173] az antioxidánsok és a TiO_2 pigment közötti kémiai reakcióra vezették vissza a stabilizáló hatékonyság csökkenését. Allen és munkatársai [174,175] szerint a TiO_2 katalizálja a hidroperoxid képződést a poliolefinok feldolgozása során, ez okozza a termékben a stabilizátorok hatékonyságának csökkenését. A katalitikus hatás mértéke függ a pigment kristályszerkezetétől és a felületkezeléstől. Hasonlóan, a kadmium sárga fényérzékenyíti a poliolefinokat, amit az UV abszorbernek nem tudnak kompenzálni [170]. Kadmium pigmentek jelenlétében a nikkel kelátok bizonyultak hatékony stabilizátoroknak [176]. Chaudet és munkatársai [177] LDPE fóliák időjárás-állóságában szinergizmust tapasztaltak fenolos antioxidáns és vasoxid, ill. ólomkromát keverékek esetén. A fenolos antioxidánsok több esetben javítják az LDPE fénystabilitását különböző pigmentek mellett, mint pl.: kadmium sárga, narancessárga és vörös, ftalocianin kék és zöld [170].

Szervesetlen töltőanyagok (pl.: talkum, kréta) jelenlétében a polipropilén kompozitok hosszúidejű termikus és fénystabilitása csökken. Klingert [178] szerint a termikus stabilitás olyan adalékok alkalmazásával javítható, melyek csökkentik a stabilizátorok adszorpcióját a töltőanyag felületén. Rogan [179] olajsav és triolein adszorpcióját tanulmányozta különböző ásványi anyagokon és felületkezelt ásványi anyagokon. Megállapította, hogy az adszorpció mechanizmusa függ az ásványi anyag összetételétől, továbbá az adszorbeálódó anyag mennyiségét az ásványi anyag összetétele mellett a fajlagos felület is befolyásolja.

Az LLDPE feldolgozásánál jelentkező ömledéktörés megakadályozására alkalmazott fluor-elasztomerek hatékonysága csökken néhány SiO_2 -alapú blokkolásgátló jelenlétében [180, 181]. Blong és Duchesne [182] különböző SiO_2 -alapú adalékokat vizsgálva összefüggést talált a blokkolásgátló fajlagos felülete és a fluor-elasztomer hatékonyság-csökkenése között. Arra a következtetésre jutottak, hogy a szemcseméret optimalizálásával, a két adalék külön mesterkeverékben történő adagolásával és az erősen bázikus szilícium vegyületek elkerülésével csökkenthető a két adalék közötti kémiai reakció valószínűsége. További lehetőség a szilikátok felületkezelése, vagy olyan adalékok választása, melyek kevésbé adszorbeálják a fluor-elasztomert.

Allen és munkatársai részletesen tanulmányozták a szilika blokkolásgátlók és a stabilizátorok közötti kölcsönhatást, valamint annak következményeit [183-187]. Az alábbi megállapításokat tették:

- A blokkolásgátló és a stabilizátorok közötti kölcsönhatás függ a szilika típusától és az adalék kémiai szerkezetétől.
- Karbonil csoport jelenléte a stabilizátorban erős, de reverzibilis adszorpciót eredményez a szilika felületén.
- Szoros összefüggés van a stabilizátor bázikussága és a SiO_2 -alapú adalék felületén megkötött mennyisége között. Amin funkciós csoportot (erősen bázikus) tartalmazó molekulák erősebben és részben irreverzibilisen (kemisorpcióval) kötődnek meg.
- A szilika felületén kötött víz jelenlétében, a Brønsted savas részek növekedésével nő az aktivitás az aminok és a fenolok irányába, és csökken a ketonok és észterek megkötésére. A Lewis savas helyek növekedése az utóbbi két csoport kölcsönhatásának növekedését eredményezi.
- Szilika jelenlétében csökkenhet a stabilizátorok hatékonysága, ami annak a következménye, hogy a blokkolásgátlón adszorbeálódott antioxidáns nem vesz részt a polimer kémiai reakcióját megakadályozó folyamatokban.
- A szilika pórustérfogatának növekedésével nő a megkötött adalék mennyisége, amit a stabilizátor hatékonyságának csökkenése kísér.
- Nem minden esetben eredményez a stabilizátor adszorpciója hatékonyság-csökkenést. A szilika felületén adszorbeálódott stabilizátor adalékforrásként szolgálhat a kémiai reakcióban elfogyott stabilizátor pótlására. Megfelelő adszorpció hatásnál a blokkolásgátló felületéről lassan beoldódhat az antioxidáns a polimerbe.

Az alábbi speciális eseteket figyelték meg:

- Erősen adszorbeáló szilika jelenlétében csökkent a fenolos antioxidánsok és a HALS típusú UV stabilizátorok hatékonysága LDPE-ben, amit az adalékok mozgékonyságának csökkenésével és az OH, ill. NH csoportok aktivitásának elvesztésével (az adszorpció az OH, ill. NH csoporton keresztül történik) magyaráztak.
- Fenolos antioxidáns + HALS stabilizátor szinergikus hatékonysága nőtt precipitált szilika és szilikagél blokkolásgátló jelenlétében, ha nagy adszorpciós hővel rendelkező polimer HALS vegyületet és kisebb adszorpciós hőjű fenolos antioxidánst társítottak. A hatást azal magyarázták, hogy a két stabilizátor kémiai szinergizmusához a fenolos antioxidáns kontrollált deszorpciója társul azáltal, hogy a HALS stabilizátorral helyet cserél.
- Antagonisztikus hatású fenolos antioxidáns és HALS stabilizátor hatékonyságának változása szilika jelenlétében függ a szilika mennyiségétől és adszorpciós aktivitásától. Erősen adszorbeáló szilika jelenlétében jelentősen lecsökkent az LDPE UV stabilitása. Gyengébben adszorbeáló szilika hatására az UV stabilitás növekedését tapasztalták, ha gyengén adszorbeálódó fénystabilizátort és erősen adszorbeálódó gátolt fenolt társítottak.

Koromtartalmú LDPE-ben Allen és munkatársai [188] egyaránt mértek szinergikus és antagonisztikus hatást a különböző stabilizátor rendszerekre (fenolos antioxidáns + szekunder antioxidáns + UV stabilizátor). Megállapították, hogy a korom típusa befolyásolja az adalékok adszorpciós-deszorpciós folyamatait, ami a stabilizátorokkal való kölcsönhatást és a stabilizáló hatékonyságot meghatározza.

A polimerek és adalékaik pigmentekkel és/vagy töltőanyagokkal való kölcsönhatását meghatározó tényezőket Allen és munkatársai [189] az alábbiak szerint foglalták össze:

1. A töltőanyag fajlagos felülete és pórustérfogata.
2. A töltőanyag felületi aktivitása (funkcionalitás).
3. A töltőanyag hidrofilitása.
4. A polimer-töltőanyag rendszer közötti kölcsönhatás mértéke.
5. A töltőanyag hő- és fényérzékenységi jellemzői.
6. A töltőanyag fémion tartalma.
7. Az adalékok kölcsönhatása a töltőanyaggal.

A szakirodalom felmérése alapján megállapíthatjuk, hogy az adalékok közötti kémiai és fizikai kölcsönhatások jelentős szerepet játszanak a hatékonyságban. Tekintettel arra, hogy az adalékcsomagok komponenseinek számával a hatékonyságot befolyásoló tényezők száma is nő, a többkomponensű adalékrendszerek viselkedésének előrejelzése még hosszú szisztematikus kutatómunkát igényel. Néhány fontos szempontot kiemelve levonhatjuk azt a következtetést, hogy a fizikai tényezők hatását részletesen csak a szerves adalékot is tartalmazó rendszereknél tanulmányozták a kutatók. A stabilizátor csomagok komponenseinek hatékonyság-változását elsősorban kémiai reakciókra vezették vissza. Nem tanulmányozták az azonos és a különböző szerves adalékanyagok között fellépő specifikus kölcsönhatásokat, az azokat befolyásoló tényezőket, valamint a kölcsönhatások szerepét a hatékonyságban. Nem állapítottak meg általános összefüggést a különböző antioxidánsok közötti fizikai kölcsönhatás, az oldhatóság, a diffúzióállandó és a kémiai hatékonyság között.

2.7. Kísérleti módszerek az oldhatóság és a diffúzióállandó meghatározására

2.7.1. Elméleti háttér

Egy izotróp anyagban történő diffúzió matematikai elmélete azon a feltételezésen alapszik, hogy a diffundáló anyag áthaladási sebessége egy lemez egységnyi területén (F) arányos a lemezre merőleges koncentráció-gradienssel (Fick I. törvénye) [22,190]:

$$F = -D \frac{\partial C}{\partial x} \quad (2.28)$$

ahol D a diffúzióállandó C a koncentráció, x a lemezre merőleges távolság koordináta.

Figyelembe véve egy térfogatelem tömegmérlegét, a diffúzió alapegyenletére az alábbi összefüggés írható fel:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \right) \quad (2.29)$$

ahol C a koncentráció, D a diffúzióállandó, t az idő, x, y, z a távolság koordináták.

Gyakran a diffúzió ténylegesen egy irányban történik, azaz csak az x tengely mentén alakul ki koncentráció-gradiens. Ebben az esetben a (2.29.) egyenlet az alábbi kifejezésre egyszerűsödik (Fick II. törvénye):

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (2.30)$$

A (2.30) egyenlet megoldása a vizsgálati módszertől függően különböző határfeltételek figyelembevételével történik [22,190].

2.7.2. Permeációs módszer

A permeációs módszer csak kis molekulatömegű adalékok diffúziójának vizsgálatára alkalmas polimerekben, mivel az esetek többségében az adalékoknak kicsi az oldhatósága és a diffúzióállandója is. A kísérleteket általában úgy végzik, hogy az adalékot a polimerből készített tasakban lezárják, és mérik a temperált körülmények között tárolt rendszer tömegvesztését [191], vagy az adalék koncentrációjának növekedését a tasakkal érintkező közegben [192, 193]. Ha az adalék oldhatósága (S) a polimerben ismert, a diffúzióállandó (D) az alábbi összefüggéssel határozható meg [22,190]:

$$P = D \cdot S \quad (2.31)$$

ahol P a permeabilitás, azaz egységnyi nyomáskülönbség hatására egységnyi polimer felületen időegység alatt átáramló anyagmennyiség.

2.7.3. Koncentráció-gradiens módszer

Abban az esetben, ha egy l vastagságú sík lemez teljes keresztmetszetén $C = 0$ a diffundáló anyag koncentrációja a kísérlet kezdeti időpontjában ($t = 0$), majd a kísérlet során ($t > 0$) a diffundáló anyag koncentrációját állandó értéken tartjuk a lemezzel érintkező közegben ($x \leq 0$), a lemezben kialakuló anyagkoncentráció $[C(x,t)]$ távolság- és időfüggése az alábbi egyenlettel írható le [22,190]:

$$C(x,t) = S \left[1 - \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \right] \quad (2.32)$$

ahol S az oldhatóság, x a lemezzel érintkező közegtől való távolság a lemezben.

Az adott kísérleti idő alatt kialakuló diffúziós frontból a (2.32) összefüggés alapján a legkisebb négyzetek módszerrel, görbeillesztéssel számítható a vizsgált anyag oldhatósága és diffúzióállandója. Ha a vizsgált és adalékforrásként alkalmazott polimerek típusa eltér, S értéket a két polimerben mért diffúzióállandók és oldhatóságok aránya határozza meg [22].

A kísérleteket izoterm körülmények között végzik, a mérés kivitelezésére különböző módszereket dolgoztak ki:

- A polimerből készített tömböt vagy fóliát érintkeztetik a vizsgálandó adalékkal, és fotoelektromos árammal [194], UV mikroszkóppal [195,196], vagy IR spektrofotométerrel [115] mérik a diffúziós frontot.

- A polimer tömböt érintkeztetik az adalékkal a diffúziós front kialakulásához szükséges ideig, majd a polimert szeletelik, és meghatározzák az adalékkoncentrációt a diffúziós út függvényében [106,110].
- A Roe és munkatársai [89] által kidolgozott módszer szerint egy polimer fóliákból összeállított köteget az adalékot oldhatósági értéknél nagyobb koncentrációban tartalmazó adalékforrással érintkeztetnek, majd a kísérlet végén meghatározzák a fóliákban az adalékkoncentrációt a távolság függvényében.
- Kromatográfiai módszerek: gázkromatográfia a vizsgált polimerrel töltött oszloppal [197]; GPC és HPLC kombinációja [198].

A tömbből szeletelt vékony polimer filmek és a fóliakötegben vizsgált polimer rétegek adalékkoncentrációját vagy direkt módon mérik, vagy extrakció után oldatban. A koncentráció meghatározására számos technikát alkalmaznak:

- Radioizotópos vizsgálat (radioaktív elemekkel megjelölt adalékok tanulmányozására) [15, 50,53,106,108-113,199].
- UV spektroszkópia [95,200,201].
- Infravörös spektroszkópia [117].
- Folyadékkromatográfia (HPLC) [201].
- Gravimetria [28,201].
- Termogravimetria (TG) [89].
- Oxidáció indukciós idejének (OIT) [199], vagy az oxidáció maximális sebességéhez tartozó időnek (OMT) [202] a meghatározása DSC-vel.

2.7.4. Abszorpciós módszer

Abban az esetben, ha egy l vastagságú lemezben a kísérlet kezdeti időpontjában $C = 0$ a diffundáló anyag koncentrációja, és a kísérlet megkezdésekor azonnal egyensúlyi értéket ér el a lemez felületén, mely érték állandó marad a vizsgálat során, a lemez által t idő alatt felvett anyagmennyiség (M_t) lineárisan változik az idő négyzetgyökével a szorpció kezdeti szakaszában [22,190]:

$$\frac{M_t}{M_\infty} = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{Dt}{l^2}} \quad (2.33)$$

ahol M_∞ az elméletileg végtelen idő után elérhető egyensúlyi szorpció, D a diffúzióállandó.

Közepes és hosszú időknél a szorpció az alábbi összefüggéssel közelíthető meg:

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{1}{(2m+1)^2} \exp\left[-\frac{(2m+1)^2 D \pi^2 t}{l^2}\right] \quad (2.34)$$

ahol a jelölések megfelelnek a (2.33) egyenlet jelöléseinek.

Bár a (2.33) és (2.34) egyenletek érvényességének eredeti feltétele, hogy a diffundáló anyag ne duzzassza a lemezt, ugyanezek az összefüggések használhatók duzzadó rendszerekre is, ha a polimer tömegére vonatkoztatjuk a felvett anyagmennyiségeket (M_t helyett a koncentrációkkal számolunk). Az idő függvényében mért abszorbeált anyagmennyiségekből a legkisebb négyzetek módszerével, görbeillesztéssel határozható meg a vizsgált anyag oldhatósága és diffúzióállandója.

Üveges állapotú polimerekben a kismolekulák diffúziója gyakran eltér a Fick diffúziós mechanizmustól. Az anomáliát okozhatja a polimer szerkezetének megváltozása az abszorpció hatására, vagy belső feszültség kialakulása a polimer duzzadásának hatására [22]. A relaxáció-vezérelt diffúzió során az üveges állapotú polimer és a duzzadt gél határfelületének előrehaladási sebessége határozza meg az abszorpció sebességét. Amikor a diffúziós és relaxációs sebességek összevethetők, a Fick típusútól eltérő mechanizmusú diffúzió történik, és két vagy több paraméter szükséges a diffúziós és relaxációs folyamatok együttes hatásának leírására. Az ilyen összetett mechanizmusú diffúzióra Kwei és munkatársai [203,204] vezettek le elméleti összefüggést:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[D \frac{\partial C}{\partial x} - vC \right] \quad (2.35)$$

ahol D a diffúzióállandó, C a diffundáló anyag koncentrációja t időpontban a polimer lemezben a diffundáló anyaggal érintkező felülettől x távolságban. A zárójel második tagja írja le a polimer duzzadásától származó belső feszültség hozzájárulását a folyamathoz; v a relaxáció-vezérelt diffúzió sebessége.

A PVC porok lágyító-felvételének tanulmányozása alapján, az összetett mechanizmusú diffúziós egyenlet számszerű megoldására Berens és Hopfenberg [205] dolgozott ki egyszerű modellt, amely a folyamatot két, fenomenológiaiilag független tag szuperpozíciójával írja le. Az első tag a Fick diffúziós egyenlet, a második tag egy elsőrendű kifejezés, ami a relaxáció-vezérelt folyamatot jellemzi:

$$M_t = M_{t,D} + M_{t,R} \quad (2.36)$$

ahol $M_{t,D}$ a Fick diffúziós mechanizmussal t idő alatt abszorbeált anyagmennyiség, amelynek értéke a (2.33) és (2.34) egyenletekkel írható le. $M_{t,R}$ a relaxáció-vezérelt folyamattal t idő alatt abszorbeált anyagmennyiség:

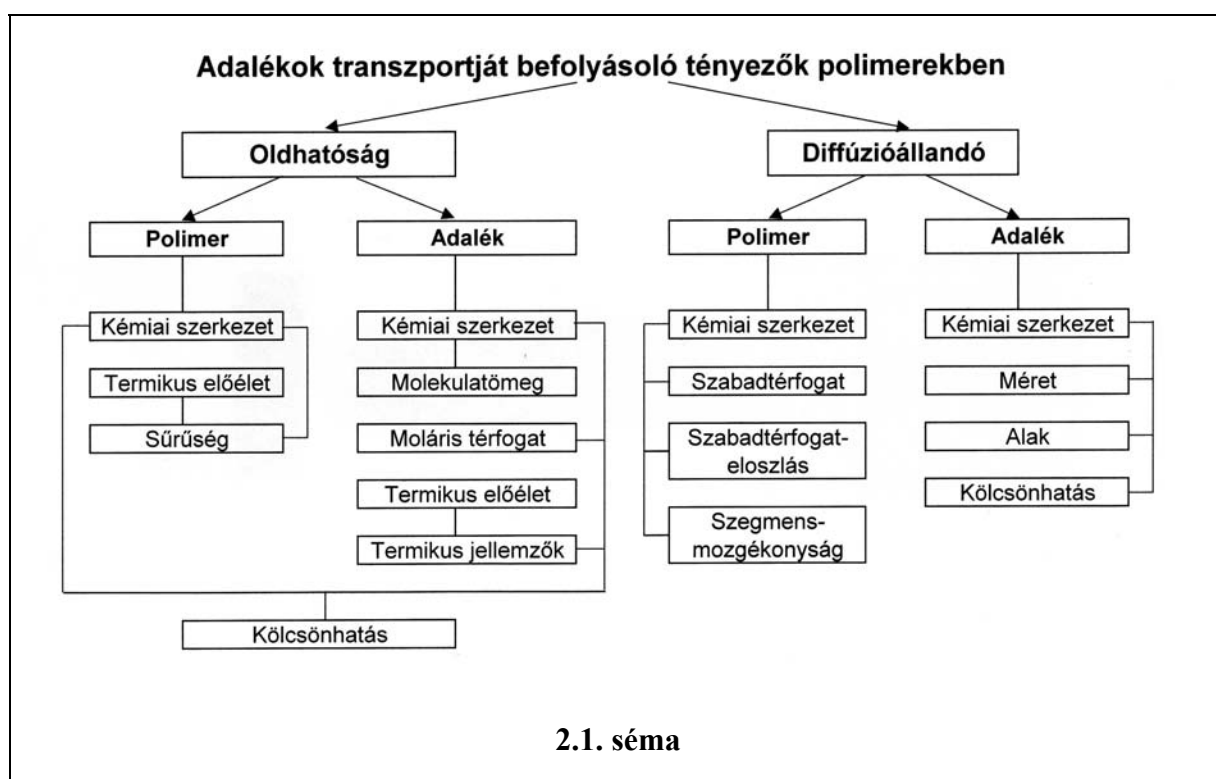
$$\frac{M_{t,R}}{M_{\infty,R}} = 1 - \exp(-kt) \quad (2.37)$$

ahol $M_{\infty,R}$ a relaxáció-vezérelt folyamattal abszorbeált egyensúlyi anyagmennyiség; k a folyamat sebességi állandója, amely független a vizsgált polimer vastagságától.

Az egyensúlyi oldhatóság mérésére egyaránt alkalmaznak abszorpciós és deszorpciós technikát. Előbbi esetben a vizsgált polimert tiszta adalékkal, vagy az adalékot az oldhatóságnál nagyobb koncentrációban tartalmazó közeggel (polimer, oldószer) érintkeztetik (adalékforrás), majd meghatározzák az adott hőmérséklethez tartozó egyensúlyi adalékfelvételt. A második esetben a polimert az oldhatóságnál nagyobb mennyiségű adalékkal keverik, általában polimer feldolgozási eljárással. A vizsgálati hőmérsékleten a felületre migráló adalékot folyamatosan eltávolítják, és a polimerben visszamaradó egyensúlyi adalékmenyiséget mérik.

2.8. A kutatás célja

A szakirodalomból megállapíthatjuk, hogy a polimerek adalékanyagainak hatékonyságát befolyásoló legfontosabb fizikai tényezők az oldhatóság és a diffúzióállandó a polimerben, továbbá az adalékok közötti kölcsönhatás. Az illékonyságnak kisebb a szerepe, mint a valódi kismolekulájú anyagok (oldószerek) esetén, mivel az adalékként alkalmazott vegyületek viszonylag nagy molekulatömegűek, és a polimerek felhasználási körülményei között kicsi a párolgás sebességük. Ugyancsak a komplex kémiai szerkezetnek és a nagy molekulatömegeknek a következménye, hogy az oldószerek mozgékonyására kidolgozott elméleti összefüggések nem alkalmazhatók minden esetben közvetlenül az adalékokra. Az irodalmi ismeretek alapján az oldhatóságot és a diffúzióállandót befolyásoló tényezőket az alábbi séma szerint foglalhatjuk össze.



Számos kérdés azonban tisztázatlan vagy vitatott a szakirodalomban, és sok a feltételezés, amit kísérletileg nem támasztottak alá. Megállapítottuk, hogy ennek elsősorban az az oka, hogy kevés kutatóhelyen fordítanak kellő figyelmet a vizsgált anyagok (polimerek és adalékok) tulajdonságainak pontos meghatározására. Kutatásaink során alapvető fontosságúnak tartottuk olyan kísérleti és számítási módszerek kiválasztását, ill. kidolgozását, amelyekkel meghatározhattuk a vizsgált anyagok jellemzőit és azok változását a transzport folyamatok során.

Célul tűztük ki annak feltárását, hogy mi okozza a különböző laboratóriumokban mért adalék oldhatóságok közötti eltéréseket. Ehhez fontosnak tartottuk meghatározni az adalék és a polimer morfológiájának változását a termikus előélet függvényében. Tanulmányoztuk továbbá a környező közeg (levegő, polimer mátrix) hatását az adalékok tárolás során bekövetke-

ző morfológiai változására. A polimer/adalék rendszer komponenseinek morfológiája ismeretében elemeztük a mért oldhatósági értékeket.

További célunk volt meghatározni az oldhatóságot befolyásoló paramétereket. A kísérleti anyagok megfelelő kiválasztásával külön elemeztük az adalék és a polimer jellemzőinek hatását. A szilárd anyagok egyensúlyi oldhatósági elméletéből indultunk ki [88], a Flory-Huggins oldási elmélet [87] felhasználásával. Az adalék jellemzőinek hatását amorf polimerben vizsgáltuk, hogy a kristályok jelenléte és esetleges megolvadása ne befolyásolja az eredményeket. Az elméleti és a kísérletileg meghatározott oldhatóságokat az adalék kémiai és fizikai tulajdonságaival történt összehasonlítás alapján értékeltük. A polimer kristályosságának a hatását az oldhatóságra poliolefinekben tanulmányoztuk olyan adalékok vizsgálatával, amelyek nem képeznek metastabil kristálmódosulatokat. Ellenőriztük annak a feltételezésnek a helyességét, hogy az adalékok kis mennyiségben nem befolyásolják a polimerek kristályosságát, mivel a korábbi kutatómunkánk eredménye [206] ennek ellentmondott. A többkomponensű polimer rendszerek stabilizálása szempontjából fontos jelentősége van az adalék megoszlásának a polimer fázisok között. Bár a szakirodalomban rendelkezésre álló néhány kísérleti adat arra utal, hogy a megoszlást az oldhatósági viszonyok határozzák meg, tanulmányozni kívántuk a feldolgozás hatását is az adalékmegoszlásra, továbbá az adalékmegoszlás újraprendeződésének lehetőségét magas és alacsony hőmérsékleteken.

Célul tűztük ki az adalékok diffúzióállandóját befolyásoló paraméterek feltárását, és összefüggés kidolgozását a hőmérséklet, az adalék és a polimer jellemzői, valamint a diffúzióállandó között. Különböző méretű és alakú adalékok diffúzióállandójának hőmérsékletfüggését vizsgáltuk amorf és kristályos polimerekben. Arrhenius összefüggést nyertünk amorf polimerekben, de nem találtunk közvetlen kapcsolatot az aktiválási energia és az adalék molekuláris jellemzői (molekulatömeg, moláris térfogat, molekula átmérő) között. A kristályos polimerekben végzett vizsgálatok eredményeinek értelmezését az is nehezítette, hogy a kristallitok egy része megolvadt a kísérlet során már viszonylag alacsony hőmérsékleteken. Ezért megvizsgáltuk a kismolekulájú anyagok (oldószerek) diffúzióállandójára kidolgozott szabad-térfogat-elmélet [121] alkalmazhatóságát. Mértük a polimer és az adalék, valamint a teljes polimer/adalék rendszer fajlagos térfogatának és fajlagos szabad-térfogatának változását a hőmérséklettel. Kristályos polimerek esetén az amorf fázis jellemzőinek változását határoztuk meg a hőmérséklet és a termikus előélet függvényében. A mért diffúzióállandó értékeket a komponensek és a teljes rendszer jellemzői alapján elemeztük. A polimer típus hatásának feltárására összehasonlítottuk az amorf és kristályos poliolefinekben, továbbá egy heterogén fázis-szerkezetű ojtott kopolimerben mért diffúzióállandókat.

Külön fejezetet képezett a kutatásainkban az adalékkeverékek vizsgálata. A munka célja az volt, hogy feltárjuk az adalékok közötti specifikus kölcsönhatások szerepét a transzport jellemzőkben. Tanulmányoztuk az adalékok kémiai szerkezete és a kölcsönhatások közötti összefüggéseket. Meghatároztuk a termikus jellemzők változását, valamint az asszociáció hatását a komponensek diffúzióállandójára és oldhatóságára.

A munka elsődleges céljának megfelelően a kísérleteink során feltárt összefüggések figyelembevételével elemeztük a fizikai jellemzők és az adalékok hatékonysága közötti összefüggéseket. Elsősorban stabilizátorokat vizsgáltunk, de bevontunk a kutatásba más adalékanyagokat is. Ez utóbbiakhoz tartoznak a páramentesítő adalékok, amelyek vizsgálatával a kémiai szerkezet, a mobilitás, a vízoldhatóság és a hatékonyság közötti összefüggéseket tanulmányoztuk. Az azonos és a különböző típusú adalékok közötti specifikus kölcsönhatások és a hatékonyság közötti kapcsolatot antioxidánsokkal vizsgáltuk. Tanulmányoztuk a gátolt fenolok

OH csoportjához viszonyított orto helyzetű csoportok típusának a szerepét az adalék molekulák asszociációjában. Az adalékkoncentráció és a hőmérséklet függvényében végzett vizsgálatokkal elemeztük az önasszociáció szerepét a hatékonyság változásában. Különböző típusú adalékok keverékeinek viselkedését tanulmányoztuk amorf polimerekben és heterogén polimer rendszerekben annak megállapítására, hogy a kölcsönható csoportok típusa és a stabilizálásban betöltött szerepe, a kölcsönhatás erőssége, valamint a hőmérséklet hogyan befolyásolja a hatékonyságot.

A munka során az alapkutatás szorosan összekapcsolódott az alkalmazott kutatással. A feltárt elméleti összefüggéseket közvetlenül felhasználtuk a gyakorlati problémák megoldásában, ill. az alkalmazott kutatások során számos tudományos szempontból is fontos alapismeretet szereztünk, melyek lehetőséget nyújtottak általános összefüggések felállítására.

A dolgozatban a bemutatott kísérleti eredményeket és az azokból levont következtetéseket négy fő fejezetben foglaltam össze. Az első fejezetben az oldhatóságot, a másodikban a diffúzióállandót meghatározó tényezőket ismerttetem. A harmadik fejezetben bemutatom az adalék molekulák közötti kölcsönhatás szerepét az oldhatóságban és mozgékonyágban. A negyedik fejezetben foglalkozom a fizikai tényezők és az adalékok hatékonysága közötti összefüggésekkel. A dolgozatot a kísérletek során megállapított legfontosabb összefüggések összefoglalásával zárom le.

3. KÍSÉRLETI RÉSZ

3.1. Vizsgált anyagok

A vizsgált polimereket a 3.1. táblázatban, az adalékokat a 3.2. táblázatban foglaltam össze. A polimerek fő jellemzőit a Melléklet M1. táblázat, az adalékokét a M2. táblázat tartalmazza.

3.1. táblázat

Vizsgált polimerek

Jel	Polimer típusa	Márkanév	Szállító
LDPE-1	Kissűrűségű polietilén	Tipolen PB 2212	TVK
LDPE-2	Kissűrűségű polietilén	Tipolen FB 2223	TVK
MDPE-1	Lineáris közepsűrűségű polietilén	Tipolen FA 381	TVK
MDPE-2	Lineáris közepsűrűségű polietilén	Tipolen FS 340	TVK
LDPE-1/MDPE-1	Kis- és közepsűrűségű polietilén 60/40 tömegarányú keveréke	Tipolen PB 2210 és Tipolen FA 381	TVK
LDPE-2/MDPE-2	Kis- és közepsűrűségű polietilén 70/30 tömegarányú keveréke	Tipolen FB 2223 és Tipolen FS 340	TVK
EVA-9	Etilén-vinilacetát kopolimer 9 m% VA tartalommal	Evatane 1020 VN3	ATOCHEM
PP	Izotaktikus polipropilén	Tipplen H304	TVK
PBD	Emulziós polibutadién (amorf, térhálós)	Martex 19230	GEP
SAN-1	72 % sztírol - 28 % akrilnitril kopolimer (Mw=125000 g/mol)	Luran 2765	GEP (BASF)
SAN-2	72 % sztírol - 28 % akrilnitril kopolimer (Mw=140000 g/mol)	Luran 2866	GEP (BASF)
PC	Polikarbonát (Mw=26200 g/mol)	Lexan 145	GEP
BD-g-SAN	50 % butadién - 50 % sztírol-akrilnitril ojtott kopolimer		GEP

3.2. táblázat

Vizsgált adalékok

Jel	Kémiai név	Márkanév	Szállító	M (g/mol)
AO-1	Pentaeritrit-trakis[3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propionát]	Irganox 1010	Ciba	1178
AO-2	Sztearil-3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)-propionát	Irganox 1076	Ciba	531
AO-3	1,1,3-trisz(2-metil-4-hidroxi-5-terc-butilfenil)-bután	Topanol CA	ICI	545
AO-4	2,6-di-terc-butil-4-metil-fenol	Topanol OC	ICI	220
AO-5	Bisz-[2-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)-etil]-szuberát	Irganox 259	Ciba	639
AO-6	Trietilenglikol-bisz[3-(3-terc-butil-4-hidroxi-5-metilfenil)propionát]	Irganox 245	Ciba	587
AO-7	N,N'-bis[3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxi-fenil)propionil]hexametiléndiamin	Irganox 1098	Ciba	637
AO-8	R-3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propionát (R=C ₁₄ -C ₁₅ elágazott szénhidrogének keveréke)	Anox BF	Great Lakes	482 átlag

3.2. táblázat (folytatás)

Vizsgált adalékok

Jel	Kémiai név	Márkanév	Szállító	M (g/mol)
AO-9	2-metil-4,6-bisz[(oktiltio)-metil]fenol	Irganox 1520D	Ciba	425
AO-10	2,6-bisz[6-(3'-terc-butil-2'-hidroxi-5'-metilfenil)perhidro-4,7-metanoindén-1-il]-4-metilfenol	Lowinox CPL	GEP	701
AO-11	α -tokoferol	Ronotec 201	Roche	431
PS-1	Trisz(2,4-di-terc-butilfenil)foszfit	Irgafos 168	Ciba	647
PS-2	Szerves foszfonit/foszfit keverék	Sandostab P-EPQ	Sandoz	1035*
PS-3	Bisz(2,4-di-terc-butilfenil)-pentaeritrit-di-foszfit	Ultranox 626	GEP	604
TS-1	Dilauril-tiopropionát	Irganox PS800	Ciba	515
TS-2	Disztearil-tiopropionát	Irganox PS802	Ciba	683
TS-3	Pentaeritrit-tetrakis-(3-lauril-tiopropinát)	AO.S. 116	Palmarole	1162
ZnSt	Cink-sztearát		TVK	632
OA	Oleamid	Unislip 1759	TVK	281
EA	Erukasav-amid	Unislip 1753	TVK	338
DBS	Dibutil-szebacát		Borsodchem	314
AF-1	Szorbit észter	Antifog PE MB 100023	Ampacet	
AF-2	Szorbit észter	Atmer 103	ICI	
AF-3	Zsírsv szorbit észtere	Dehydat 8716	Henkel	
AF-4	Zsírsv szorbit észtere	Dehydat 8816	Henkel	
AF-5	Természetes zsírsavak szorbit monoésztere	Zalol 40-60	Caola	
AF-6	Szorbit észter		Lengyel gyártmány	

* fő komponens

3.2. Mintakészítés

3.2.1. Polimer minták előállítása

15-30 μm vastag adalékmentes poliolefin fóliákat állítottunk elő a TVK-ban fűvási technológiával (PE és EVA-9), valamint síkfólia gyártással (PP).

Adalékmentes PBD mintákat a GEP-nél Franciaországban készítettek. Az emulziós polimer látexet tisztították (adalékmentesítették), majd a víz elpárologtatása után inert atmoszférában 200-300 μm vastag lemezzé préselték.

Adalékmentes SAN granulátumot kétcsigás keverő extrúderben 195-210 °C-on szalaggá dolgoztuk fel, amiből 225 °C-on ~100 μm vastag lemezeket préseltünk.

Adalékmentes PC porból 120-180 μm vastag szalagokat extrudáltak a GEP-nél.

Stabilizálatlan BD-g-SAN ojtott kopolimer látexből kicsapásos módszerrel elválasztottuk a polimert, mostuk és szárítottuk. A porból 140 °C hőmérsékleten 150-300 μm vastag lemezeket préseltünk közvetlenül, vagy 140-180 °C-on végzett extrúzió után. A polibutadién optikai mikroszkóppal megfigyelhető nagyméretű diszpergált cseppeket képezett a SAN mátrixban.

3.2.2. Adalékforrás készítése

Adalék bevitele poliolefin mintákba

Az oldhatóságnál legalább kétszer nagyobb mennyiségű adalékot Brabender gyúrókamrában vagy keverő extrúderben kevertük a polimerhez. A keverést a polimer és az adalék kristályok olvadása felett, ahhoz közeli hőmérsékleten végeztük. A keverékből 0,5-1 mm vastag lemezt préseltünk.

Adalék bevitele PBD-be

Alacsony hőmérsékleten olvadó adalékok esetén ($T_m < 120^\circ\text{C}$) az adalékot rövid idejű diffúzióval vittük be az adalékmentes PBD lemezbe T_m feletti hőmérsékleten.

Magas hőmérsékleten olvadó adalékok esetén ($T_m > 120^\circ\text{C}$) az adalékot kismennyiségű acetonban oldottuk. Az acetonos oldatot adalékmentes PBD látexszel kevertük, és szobahőmérsékleten vákuum szárítószekrényben eltávolítottuk a vizet és az oldószert.

Termooxidatív stabilitás vizsgálatokhoz az adalékokat kismennyiségű acetonban oldottuk, majd az adalékmentes polimer látexhez kevertük. Vákuum szárítószekrényben szobahőmérsékleten eltávolítottuk az oldószert és a vizet.

Adalék bevitele SAN-ba

A polimert a vizsgált adalékkal $195\text{--}210^\circ\text{C}$ -on keverő extrúderben homogenizáltuk, majd 225°C -on 0,5 mm vastag lemezeket préseltünk.

Adalék bevitele PC-be

A polimert a vizsgált adalékkal $230\text{--}255^\circ\text{C}$ -on keverő extrúderben homogenizáltuk, majd 245°C -on 0,5 mm vastag lemezeket préseltünk.

Adalék bevitele BD-g-SAN kopolimerbe

A stabilizátorok hatékonyságának vizsgálatához első lépésben emulziót készítettünk az adalékokkal, majd az emulziót a BD-g-SAN kopolimer látexhez kevertük 93°C -on. A stabilizált polimert kicsaptuk, szűrtük, mostuk és vákuum szárítószekrényben szárítottuk.

3.3. Kísérleti módszerek

3.3.1. Vizsgált anyagok jellemzése

Kémiai jellemzők vizsgálata infravörös spektroszkópiával

A vizsgált polimerek és adalékok kémiai jellemzőit FT-IR spektroszkópiával határoztuk meg. A méréseket $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ hullámszám tartományban 2 cm^{-1} felbontással végeztük.

Adalékok illékonyságának vizsgálata

Az adalékok illékonyságát termogravimetriás (TGA) módszerrel tanulmányoztuk nitrogénben, oxigénben, ill. levegőben. Az illékonyságot a tömegvesztés kezdetéhez tartozó hőmérséklettel jellemeztük.

Adalékok vízzoldhatóságának meghatározása

Szorbit észterek vízzoldhatóságának meghatározásához 1 g anyagot 100 ml desztillált vízhez kevertünk 25°C -on. A keverést 1 h időtartamig végeztük, az oldatot leszűrtük, majd a vizet vákuum szárítószekrényben elpárolgattuk, és gravimetriásan meghatároztuk az oldott

adalék tömegét.

Termikus jellemzők vizsgálata

A termikus jellemzőket differenciál pásztázó kaloriméterrel (DSC) vizsgáltuk nitrogén áramban 10 °C/min fűtési és hűtési sebességgel. A kristályok olvadási hőmérsékletét az olvadási csúcs maximumához tartozó hőmérséklettel (T_m) jellemeztük. A polimerek kristályos fázisának arányát a diffúziós vizsgálatok hőmérsékletén részterület számítással határoztuk meg az olvadáshőből.

Polimer hőtágulási együtthatójának mérése

A polimerek lineáris hőtágulási együtthatóját termomechanikai analizátorral (TMA) vizsgáltuk 30-200 °C hőmérséklettartományban, ill. kristályos polimereknél az olvadási csúchoz tartozó hőmérséklet alatti tartományban, 5 °C/min fűtési sebességgel.

Fajlagos térfogat meghatározása

A polimerek és adalékok fajlagos térfogatát speciálisan kialakított dilatométerben mértük a hőmérséklet függvényében. A poliolefinek fajlagos térfogatának meghatározásához stabilizált napraforgóolajat, a PBD-hez desztillált vizet használtunk dilatáló folyadékként. Az adalékokat oldatban vizsgáltuk. A fajlagos térfogat hőmérsékletfüggéséből meghatároztuk a 0 K-ra extrapolált értékeket.

Adalékkoncentráció mérése spektroszkópiás módszerrel

A polimer fóliákba migrált adalék koncentrációját UV vagy FT-IR spektroszkópiás módszerrel határoztuk meg, a vizsgált anyag kémiai szerkezetétől függően. A mennyiségi értékeléshez oldószeres kalibrációt végeztünk.

Adalékkoncentráció mérése gravimetriás módszerrel

A polimer mintákból 1,8 cm átmérőjű korongokat vágunk ki. 0,1 mg pontosságú mikromérleggel (TGA mikromérlege) határoztuk meg a tömegét a diffúziós kísérlet előtt és után.

Kétkomponensű adalékkeverékek összetételének mennyiségi meghatározása

Adalékkeverékekből a polimerbe migrált komponensek mennyiségét gravimetriás és folyadékromatográfiás (HPLC) módszerek kombinálásával határoztuk meg. Etanollal kiextraháltuk a polimerbe beoldódott adalékokat, majd HPLC-vel mértük a fenolos antioxidáns koncentrációját. Az észter koncentrációt a gravimetriásan mért teljes adalékfelvétel és a primer antioxidáns koncentrációjának különbségéből számoltuk.

Termooxidatív stabilitás vizsgálata

A termooxidatív stabilitást termikus analízissel határoztuk meg oxigén áramban vagy levegőben, atmoszférikus nyomáson. A termogravimetriás méréseket 20 °C/min fűtési sebességgel 35-800 °C hőmérséklettartományban, a DSC vizsgálatokat 10 °C/min fűtési sebességgel 35-400 °C hőmérséklettartományban végeztük. Az adalékok stabilitását a tömegvesztés, ill. az exoterm átmenet kezdeti hőmérsékletével jellemeztük. A polimereket izoterm DSC módszerrel vizsgáltuk. A termooxidatív stabilitást az oxidáció kezdeti idejével (OIT), ill. az oxidáció maximális sebességéhez tartozó idővel (OMT) jellemeztük.

Színstabilitás mérése

A polimer színstabilitásának meghatározására teljes színanalízist végeztek a GEP-nél Hollandiában, abszolút fehér referencia felhasználásával. Az elszíneződését az L fehérségi skála értékeivel jellemeztük.

Oldhatósági paraméter meghatározása

A vizsgált anyagok oldhatósági paraméterének (δ) számításához [207] az alábbi értékeket használtuk:

1. A Hoy-féle csoportjárulékok [208] és a Bondi [209] által megadott Van der Waals térfogatoknak Van Krevelen [207] által módosított értékei.
2. A Hoy-féle csoportjárulékok [208] és a 25 °C-on kísérletileg meghatározott fajlagos térfogatokból számolt móltérfogatok. Kristályos polimereknél az amorf fázis fajlagos térfogatából vezettük le a δ -t.

Amorf fázis fajlagos térfogatának és szabadtérfogatának meghatározása

A kísérletileg meghatározott fajlagos térfogatból (\bar{v}) és a kristályos fázis DSC-vel mért tömegarányából (α_c) az alábbi összefüggéssel számítottuk az amorf fázis fajlagos térfogatát (v_a):

$$v_a = \frac{\bar{v} - \alpha_c v_c}{1 - \alpha_c} \quad (3.1)$$

ahol v_c a kristályos fázis fajlagos térfogata, amelynek hőmérsékletfüggését PE-ben a Chiang-Flory-féle [210], PP-ben a Danusso-Moraglio-Natta-féle [211] empirikus összefüggésekkel számoltuk.

Az amorf fázis relatív fajlagos szabadtérfogatát (f_a) a (2.24) összefüggéssel számoltuk.

A polimerbe diffundáló adalék a saját szabadtérfogatával növeli a rendszer teljes szabadtérfogatát. A polimer/adalék rendszer teljes fajlagos szabadtérfogatát (Σv_f) az alábbi összefüggéssel számítottuk:

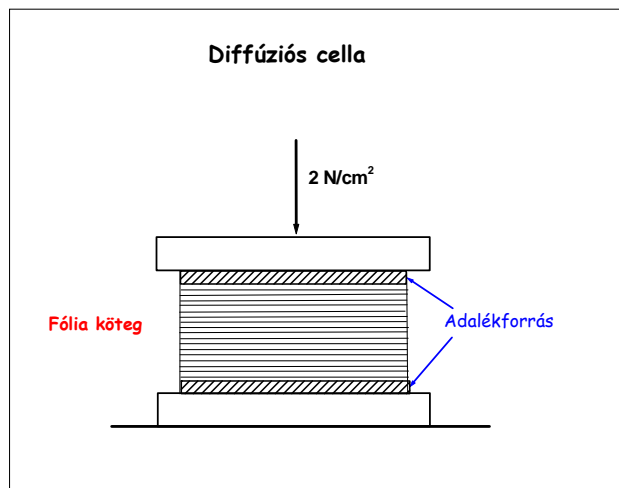
$$\Sigma v_f = \phi_p v_{f,p} + \phi_{ad} v_{f,ad} \quad (3.2)$$

ahol ϕ_p és ϕ_{ad} a polimer és az adalék térfogattörtje, $v_{f,p}$ és $v_{f,ad}$ a polimer és az adalék fajlagos szabadtérfogata. Kristályos polimereknél az amorf fázis térfogattörtjéből és szabadtérfogatából számoltuk a rendszer teljes szabadtérfogatát.

3.3.2. Diffúzióállandó és oldhatóság vizsgálata

Koncentráció-gradiens módszer

A módszert elsősorban poliolefin fóliák vizsgálatára alkalmaztuk. 50 db fóliát köteggé raktunk össze, amit két adalékforrás közé helyeztünk, majd a teljes rendszert betettük egy "diffúziós cellába", és 2 N/cm² nyomással terheltük, a fóliák megfelelő érintkezésének biztosítására (3.1. ábra). Adalékforrásként szilárd halmazállapotú tiszta adalékot, vagy a 3.2.2. fejezetben ismertetett módon készített, az oldhatóságnál legalább kétszeres mennyiségű adalékot tartalmazó polimer lemezt használtuk. A diffúziós vizsgálatokat izoterm körülmények között hajtottuk végre olyan kísérleti időt választva, amely elegendő volt egy értékelhető koncentrácioprofil kialakulásához, de amely alatt a migráló adalék nem érte el a fóliaköteget



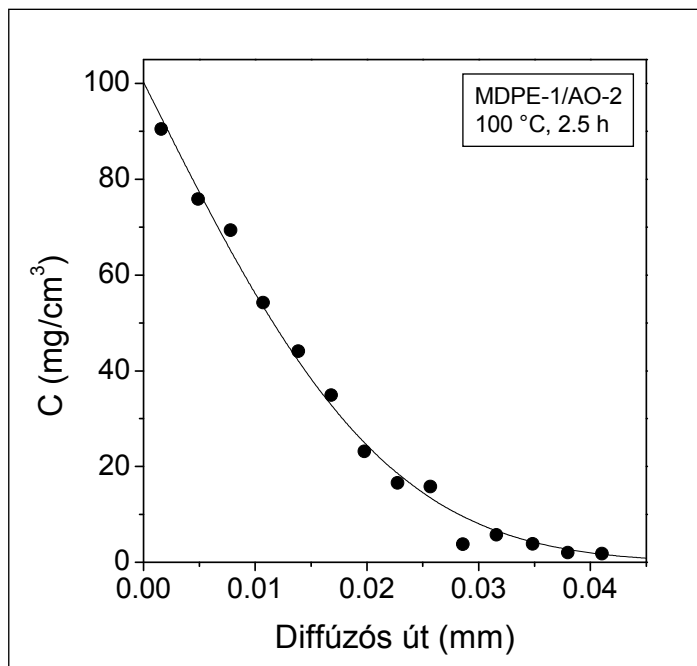
3.1. ábra Diffúziós cella sematikus ábrája

közepét. A diffúziós folyamatot követően szétszedtük a vizsgálati cellát és elválasztottuk a fóliákat. Az adalékkoncentrációt minden fóliában meghatároztuk. Az adalékforrástól azonos távolságban lévő alsó és felső fóliákban mért értékeket átlagoltuk, majd a koncentrációkat a diffúziós út függvényében ábrázoltuk (3.2. ábra). A diffúzióállandót és az oldhatóságot a (2.32) egyenlet alapján görbeillesztéssel, a legkisebb négyzetek módszerrel számoltuk. A koncentráció-gradiens módszerrel meghatározott oldhatóságot „dinamikus oldhatóság”-nak neveztük.

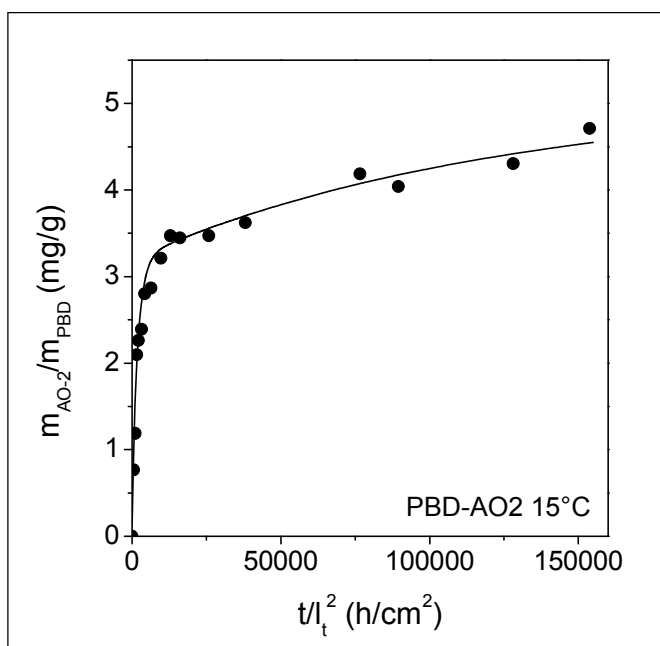
Abszorpciós módszer

Különböző eljárásokat dolgoztunk ki és alkalmaztunk a vizsgálati hőmérséklet, ill. a vizsgált anyagok jellemzőinek megfelelően:

1. *Adalékok olvadáspontja feletti hőmérsékleteken végzett vizsgálatok.* A préselt lemezekből kivágott 1,8 cm átmérőjű mintákat a folyadék halmazállapotú adalékba mártottuk, majd a vizsgálati idő letelte után oldószerrel eltávolítottuk a lemez felületére tapadt adalékot. A polimerbe migrált anyag mennyiségét gravimetriás vagy spektroszkópiás módszerrel meghatároztuk (a vizsgált adalék kémiai típusától függően), majd az idő függvényében ábrázoltuk. Minden egyes mérési ponthoz külön mintát alkalmaztunk.
2. *Adalékok olvadáspontja alatti hőmérsékleteken végzett vizsgálatok.* A vizsgált polimer lemezt két adalékforrás közé helyeztük, 2 N/cm² nyomással terheltük, és mértük az abszorbeált adalék mennyiségét a kísérleti idő függvényében. Az alkalmazott adalékforrások:
 - Tiszta adalék.
 - Az oldhatóságnál legalább kétszeres mennyiségű adalékot tartalmazó polimer lemez.



3.2. ábra Diffúzió és oldhatóság meghatározás koncentráció-gradiens módszerrel



3.3. ábra Diffúzióállandó és oldhatóság meghatározása kétlépcsős módszerrel

Az idő függvényében mért koncentráció értékekből a (2.34) egyenlettel számoltuk a diffúzióállandót és az oldhatóságot. Az abszorpciós módszerrel mért oldhatóságok az egyensúlyi értéknek felelnek meg.

Az adalékok olvadáspontja alatti hőmérsékleteken végzett vizsgálatok során a PBD mintákban kétlépcsős diffúziós görbéket mértünk (3.3. ábra). Az adalékfelvétel Fick diffúziós mechanizmussal indult, amit egy lassabb, elsőrendű kinetikával leírható folyamat követett. Ennek oka, hogy az adalékforrásban a feleslegben lévő adalék oldódása lassabb volt, mint a diffúzió az adalékforrásból a PBD lemezbe. Így a második szakaszban az adalék oldódási sebessége határozta meg a migráció sebességét. Ennek a folyamatnak a matematikai leírására eredményesen alkalmaztuk Berens és Hopfenberg (2.36) fenomenológiai egyenletét.

PBD-ben széles hőmérséklettartományban vizsgáltuk az adalékok migrációs tulajdonságait. Az adalékok duzzasztják a polimert. Mindkét tényező – hőmérséklet és duzzadás – megváltoztatja a minta vastagságát a tiszta polimerre szobahőmérsékleten mért értékhez viszonyítva. Ezért a diffúzióállandó pontos meghatározásához vastagságkorrekciót hajtottunk végre. Lineáris hőtágulás mérésekkel meghatároztuk a mintavastagság (l_t) változását a hőmérséklet (T) és az adalékkoncentráció (C) függvényében, és a korrigált vastagságot helyettesítettük be a (2.34) egyenletbe.

$$l_t = l_0 [1 + (\alpha_0 + \beta C)(T - T_R)] \quad (3.3)$$

ahol l_0 a kísérlet megkezdése előtt szobahőmérsékleten (T_R) mért mintavastagság, α_0 az adalékmentes polimer lineáris hőtágulási együtthatója, β a diffundáló anyag duzzasztó hatását jellemző tényező.

A vizsgált amorf polimerek (SAN, PC) magas hőmérsékletű tanulmányozása során megváltoztak a minta geometriai jellemzői – a polimer relaxációjának eredményeként. A préselt lemezből kivágott korongok vastagsága lineárisan növekedett a vizsgálati idővel, a minta átmérőjének rovasára. Konstans térfogatot feltételezve (melyet a vizsgált adalékok többségének alacsony oldhatósága indokolt), a minta t időhöz tartozó vastagságát (l_t) az alábbi összefüggéssel számoltuk:

$$l_t = l_0 (1 + \lambda t) \quad (3.4)$$

ahol l_0 a kísérlet megkezdése előtt szobahőmérsékleten mért mintavastagság, λ a relaxáció hatására bekövetkező vastagságnövekedést jellemző együttható.

Ebben az esetben a (2.33) és (2.34) egyenletekben szereplő \sqrt{t}/l és t/l^2 kifejezéseket az alábbi összefüggéssel számítottuk:

$$\frac{\sqrt{t}}{l_t} = \frac{1}{l_0} \int \frac{dt}{\sqrt{t}(1+\lambda t)} = \frac{1}{l_0} \frac{\arctg \sqrt{\lambda t}}{\sqrt{\lambda}} \equiv \tau \quad (3.5)$$

3.3.3. Adalékmegoszlás vizsgálata polimer keverékekben

Kísérleti eljárást dolgoztunk ki az adalékmegoszlás meghatározására polimer keverékekben. PC/ABS keverékek modellezésére a megoszlást PBD/SAN és PBD/PC kétkomponensű rendszerekben tanulmányoztuk. „Szendvics rendszert” állítottunk össze, melynek középső részébe helyeztük a PBD lemezt, az alsó és felső polimer rétegeket SAN vagy PC lemezek képezték. A polimer lemezek között és a külső oldalakon egyenletesen eloszlattuk a polimer rétegek tömegével azonos mennyiségű adalékot. A rendszert Al fóliába helyeztük, majd Cr lapok között 2 N/cm^2 nyomással összeszorítva izoterm körülmények között tároltuk különböző ideig. A kísérlet végén oldószerrel eltávolítottuk a lemezek felületéről a felesleges adalékot, és meghatároztuk a fóliákban oldott anyag mennyiségét (gravimetria, FT-IR). A polimerek által abszorbeált adalék mennyiségekből számoltuk a két- és háromkomponensű polimer keverékekben várható megoszlást az alábbi összefüggések alapján.

Az adalék-megoszlási tényező kétkomponensű polimer rendszerben:

$$K_{1,2} = \frac{m_{ad,1}}{m_{ad,2}} \frac{m_2}{m_1} \quad (3.6)$$

ahol m_1 és m_2 az 1 és 2 jelű polimerek tömege, $m_{ad,1}$ és $m_{ad,2}$ az 1 és 2 jelű polimerekbe beoldódott adalék tömege.

Háromkomponensű rendszerek esetén, ha

$$\begin{aligned} m_1 + m_2 + m_3 &= 1 \\ m_{ad,1} + m_{ad,2} + m_{ad,3} &= m_{ad} \end{aligned} \quad (3.7)$$

akkor az m_{ad} mennyiségű adalék megoszlása a polimer fázisok között:

$$m_{ad,1} = m_{ad} \frac{m_1 K_{1,2} K_{1,3}}{m_1 K_{1,2} K_{1,3} + m_2 K_{1,3} + m_3 K_{1,2}} \quad (3.8)$$

$$m_{ad,2} = m_{ad} \frac{m_2 K_{1,3}}{m_1 K_{1,2} K_{1,3} + m_2 K_{1,3} + m_3 K_{1,2}} \quad (3.9)$$

$$m_{ad,3} = m_{ad} \frac{m_3 K_{1,2}}{m_1 K_{1,2} K_{1,3} + m_2 K_{1,3} + m_3 K_{1,2}} \quad (3.10)$$

ahol $K_{1,2}$ az 1 és 2 jelű, $K_{1,3}$ az 1 és 3 jelű polimerek közötti adalék-megoszlási tényező.

3.3.4. Adalékok kölcsönhatásának vizsgálata

Az adalékok közötti kölcsönhatás tanulmányozására különböző molarányú keverékeket készítettünk, melyeket olvadt állapotban homogénen elkevertünk. Az adalékkverékeket infravörös spektroszkópiával analizáltuk, és DSC-vel mértük a termikus jellemzőket.

Az infravörös spektrumok alapján elemeztük a funkciós csoportok (OH, C=O) elnyelési sávjainak hullámszám-eltolódását és a sáv szélességének változását a keverékekben a tiszta adalékokhoz viszonyítva, ami jellemző a többkomponensű rendszerekben fellépő kölcsönhatások erősségére.

A keverékek fázisátmeneteit DSC-vel tanulmányoztuk. A vizsgálatokat nitrogén áramban végeztük 10 °C/min fűtési sebességgel. A termogramokból meghatározott fázisátmeneteket összehasonlítottuk a tiszta adalékok jellemzőivel.

3.3.5. Adalékok hatékonyságának vizsgálata

Az adalékok hatékonyságát különböző módszerekkel vizsgáltuk.

Gyorsított öregítési vizsgálat

A stabilizátorok alkalmazási körülmények közötti hatékonyságának vizsgálatára gyorsított öregítési kísérleteket végeztünk 100 °C-on légcirkulációs szárítószekrényben. A különböző ideig öregített polimer jellemzőit infravörös spektroszkópiával, gravimetriás módszerrel, színvizsgálattal és mechanikai (Izod ütőszilárdság) vizsgálatokkal határoztuk meg.

Magas hőmérsékletű termooxidatív stabilitás vizsgálata

Különböző adalékok és kétkomponensű adalék rendszerek stabilizáló hatékonyságát a polimer termooxidatív stabilitásának (OIT, ill. OMT) vizsgálatával határoztuk meg különböző hőmérsékleteken. Tanulmányoztuk a kétkomponensű adalékrendszerek összetételének és jellemzőinek a hatását a polimer oxidatív stabilitásának hőmérsékletfüggésére.

Páramentesítők hatékonyságának meghatározása forró köd vizsgálattal

PE/EVA/PE többrétegű mezőgazdasági fóliák modellezésére 2,5 m% szorbit észtert kevertünk EVA-9 kopolimerhez keverő extrúderben 150 °C-on, majd 130 °C-on fóliát préseltünk. Az adaléktartalmú EVA fóliát egy adalékmentes LDPE fóliával kétrétegű rendszerré kapcsoltuk össze 100 °C-on 1 min préselési idővel. Speciális forró köd (hot-fog) vizsgálattal határoztuk meg a különböző észterek hatékonyságát. 250 ml-es üvegedénybe 100 ml desztillált vizet öntöttünk, majd az edényt a kétrétegű fóliával fedtük le úgy, hogy a PE réteg érintkezzen az edényben képződő párával. A rendszert periodikus igénybevételnek tettük ki: 3 h 50 °C-on és 21 h 25 °C-on. A fólia felületén kondenzált víz megjelenési formáját (kis és nagyméretű cseppek, folyamatos filmréteg) a hőkezelés előtt és után szemrevételezéssel határoztuk meg. A hatékonyságot a vizsgálat kezdetétől a láthatatlan egybefüggő vízfilm kialakulásáig eltelt idővel jellemeztük.

4. EREDMÉNYEK

4.1. Adalékok oldhatóságát meghatározó tényezők

4.1.1. Előélet, kísérleti körülmények (I-III, IX, XVII, XVIII)

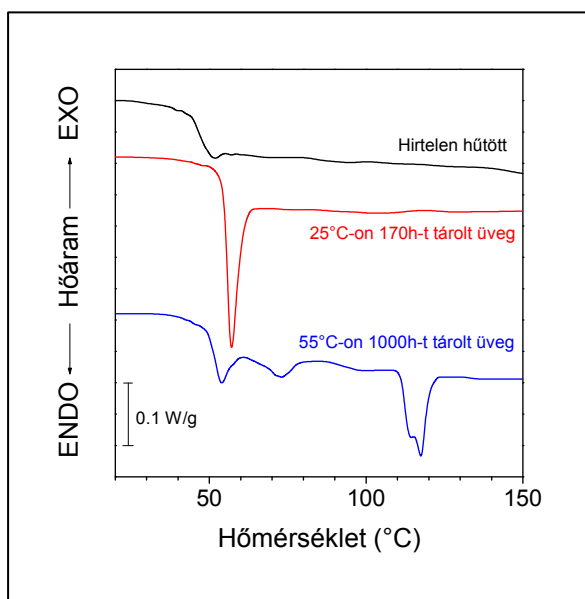
Amint a 2.4. fejezetben részletesen ismertettem, a polimerekhez alkalmazott kismolekulájú adalékok többsége összetett kémia szerkezetű, és a szokásos oldószerekhez viszonyítva nagy molekulatömegű. Többségük polimorf anyag, kristályszerkezetüket a termikus előélet határozza meg. Az egyensúlyi oldhatóság elméletnek megfelelően, az oldhatóságuk a polimerekben függ a fizikai állapottól, tehát várható, hogy a termikus előélet befolyásolja. Bár a kérdésnek fontos gyakorlati jelentősége van, a kutatás kezdetekor nem találtunk kísérleti adatot az elmélet alátámasztására. A különböző laboratóriumokban mért adalék oldhatóságok eltéréseinek okát Moisan [4] a mérési módszerek különbségére, Billingham [11] az adalékok polimorfizmusára vezette vissza. A különbségek eredetének feltárására szisztematikus kutatást végeztünk. Az alábbi kérdéseket vizsgáltuk:

1. Előélet hatása az adalék fizikai állapotára.
2. Előélet hatása a polimer kristályosságára.
3. Összefüggés az adalék fizikai állapota és a polimerben mért oldhatósága között.
4. Adalék hatása a polimer morfológiájára.

AO-1 antioxidáns nagy molekulatömegű ($M_w = 1178$ g/mol), gömbszerű, jellegzetesen polimorf adalék. LDPE-ben mért oldhatóságára nagyságrendekkel eltérő értékek találhatók az irodalomban [4,89,94,212]. Kísérleti munkánk során ezeknek az eltéréseknek az eredetét kutattuk.

Hőkezelési kísérletekkel tanulmányoztuk az adalék fizikai állapota és a termikus előélet közötti összefüggést. Az eredmények azt mutatták, hogy az adalék morfológiája jelentősen változik az előélettel. A korábban ismert négy kristálmódosulat mellett újabb kristálmódosulatokat is találtunk. A kereskedelmi forgalomban beszerezhető adalék kristályai $117,5$ °C-on olvadnak. 80 °C-os hőkezelés hatására átkristályosodás történik, az adalék olvadási csúcsának hőmérséklete 119 °C-ra tolódik.

Megolvasztás után üveges állapotú anyagot nyerünk a hűtés sebességétől függetlenül, melynek üvegesedési átmenete (T_g) 44 és 52 °C között található (4.1. ábra). Az üvegesedési hőmérséklet alatt nem történik kristályosodás. Szobahőmérsékletű és 45 °C-os tárolás során az üveges állapotú anyag átrendeződik, amit a T_g feletti endoterm csúcs területének növekedése jelez. 55 és 80 °C-on kezdetben kevésbé stabilis kristályok válnak ki az üveges anyagból, melyek fokozatosan átkristályosodnak stabilisabb módosulatokká.



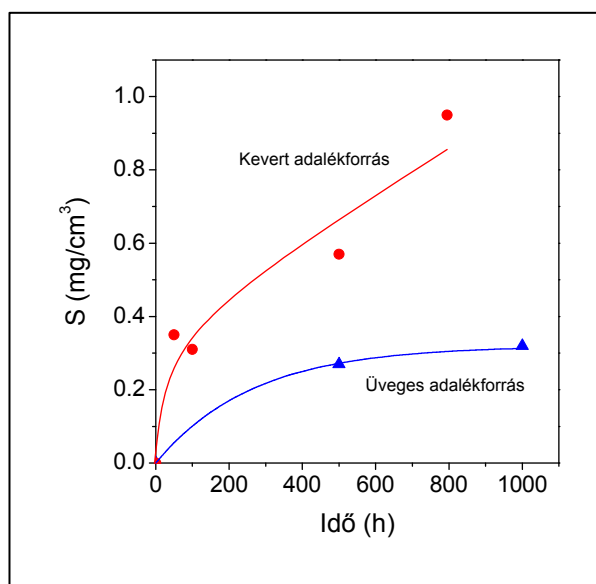
4.1. ábra Megolvasztott és lehűtött AO-1 antioxidáns olvadási jellemzőinek változása a termikus előélettel

AO-1 oldhatóságát 45 és 80 °C-on vizsgáltuk LDPE-1 fóliákban. Ezért a tiszta polimer jellemzőit is ezen a két hőmérsékleten tanulmányoztuk. Megállapítottuk, hogy 45

°C-on nem változik a kristályosság, míg 80 °C-on az LDPE utókristályosodik.

Az oldhatóságot különböző adalékforrásokkal, koncentráció-gradiens módszerrel és egyensúlyi oldhatóság méréssel vizsgáltuk. Adalékforrásként az alábbi anyagokat használtuk:

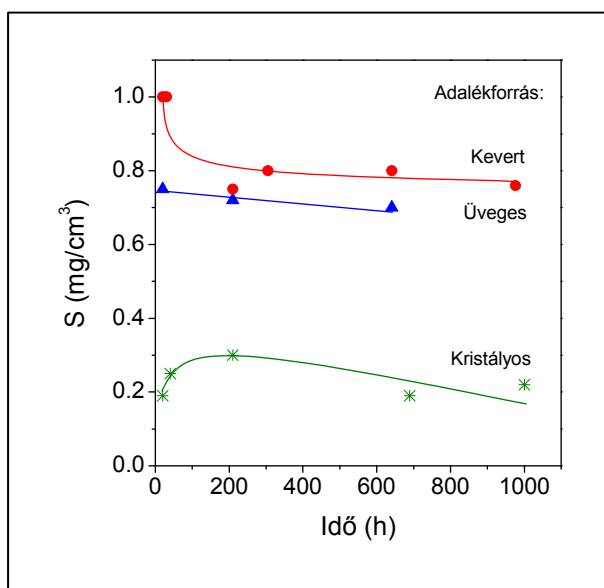
1. Kristályos AO-1 por, kereskedelmi termék ("kristályos").
2. 150 °C-on Al fóliában megolvasztott és cseppfolyós nitrogénben hirtelen hűtött üveges állapotú adalék ("üveges").
3. LDPE-1 és 5 m% AO-1 adalék keverékét 150 °C-on keverő extrúderrel granuláltuk. A granulátumot 150 °C-on kétszer préseltük argon atmoszférában 1 mm vastag lemezzé ("kevert").



4.2. ábra Az adalékforrás típusának és a vizsgálati időnek a hatása AO-1 adalék LDPE-ben mért oldhatóságára 45 °C-on

A legnagyobb koncentrációkat "kevert" adalékforrással mértük mindkét vizsgálati hőmérsékleten. Ellentétben a korábban publikált eredményekkel [91] "kristályos" adalékforrás esetén nem oldódott be kismolekula a polimerbe 45 °C-on, ami megfelel annak a fizikai törvénynek, hogy a szilárd anyagok nem végeznek translációs mozgást. A másik két adalékforrás esetén a 45 °C-on mért oldhatóságok növekedtek a vizsgálati idővel, és az oldott adalékot is tartalmazó "kevert" adalékforrással többszörös értékeket mértünk, mint az "üveges" adalékforrással (4.2. ábra).

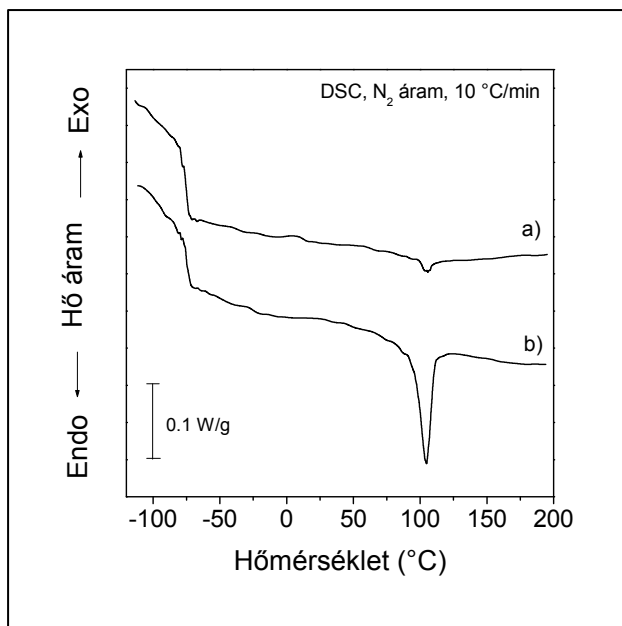
80 °C-on is a kevert adalékforrással mértük a legmagasabb oldhatósági értékeket és a



4.3. ábra Az adalékforrás típusának és a vizsgálati időnek a hatása AO-1 adalék LDPE-ben mért oldhatóságára 80 °C-on

"kristályos" adalékforrással a legalacsonyabbakat (4.3. ábra). A mért oldhatóság változása a vizsgálati idővel eltért a különböző adalékforrásoknál. "Kristályos" adalékforrás esetén maximum átmenő görbét, a másik kettőnél csökkenő oldhatóságokat mértünk a vizsgálati idő növekedésével. Az eredmény azzal magyarázható, hogy 80 °C-on több folyamat történik egyidejűleg: az adalék olvadása, kristályosodása és átkristályosodása, valamint a polimer relaxációja és átkristályosodása. A polimer/adalék kölcsönhatás erőssége mellett ezeknek a folyamatoknak mindegyike hatással van a polimerbe migrált adalék mennyiségére, azaz a mért oldhatóságra.

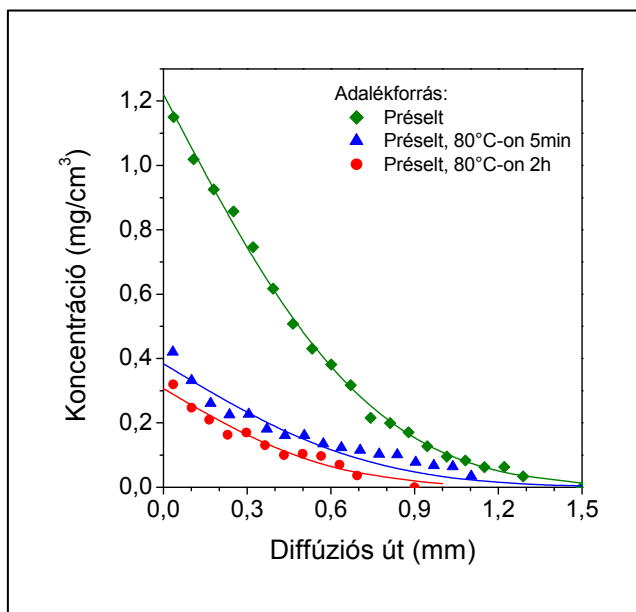
Az üveges állapotú AO-1 szobahőmérsékleten ($T < T_g$) hosszúidejű (> 1 év) tárolás során sem kristályosodik levegőn,



4.4. ábra Szobahőmérsékletű 8 hónapos tárolás hatása a PBD/AO-1 keverék termikus tulajdonságaira. AO-1: a) 3 m%, b) 25 m%

de ettől eltérő viselkedést mutat polimer mátrixban. Az adalék olvadási hőmérsékleten (140 °C) 3, ill. 25 m% AO-1-et diffundáltattunk PBD lemezbe. A polimer megőrizte átlátszóságát szobahőmérsékletre történt hűtés után, ami azt jelzi, hogy az adalék oldhatatlanná váló része üveges állapotban dermedt meg a polimer mátrixban. Hosszúidejű tárolás (több hónapos) során fokozatosan elhomályosodott a polimer, amit az adalék kristályosodása okozott. A 8 hónapot szobahőmérsékleten tárolt rendszer termikus analízisével megállapítottuk (4.4. ábra), hogy az adalék stabilis kristályokat ($T_m = 105\text{ °C}$) képezett a polimer mátrixban. A 3 % antioxidáns tartalmú polimerben az oldhatóság feletti teljes adalék-mennyiség, a 25 % stabilizátort tartalmazó mintában a bekevert adalék ~70 %-a kristályosodott ki.

AO-3 szintén polimorf adalék, a kereskedelmi termék morfológiája erősen függ a gyártási körülményektől és a termikus előletről. A kristályok olvadási hőmérséklete magas, 186 °C. Megolvasztás után az anyag üveges állapotban szilárdul meg. A 90-100 °C-os üvegesedési átmenet alatt igen lassú a kristályképződés, hosszú idejű tárolás során kismennyiségű, 140 °C-on olvadó krisztallitok képződnek. Az adalék oldhatóságát 45, 55 és 80 °C-on vizsgáltuk LDPE-1-ben, LDPE-1/MDPE-1 keverékben és EVA-9 kopolimerben egyenúlyi oldhatóság mérésével és koncentráció-gradiens módszerrel. Adalékforrásként 5 m% AO-3 tartalmú LDPE-1, ill. 20 m% adalékot tartalmazó EVA-9 lemezeket használtunk. AO-1 viselkedéséhez hasonlóan, az adalékmentes fóliakötegben kialakuló koncentráció-gradienst AO-3 esetén is jelentősen befolyásolta az előélet (4.5. ábra), és a mért oldhatóság értékek változtak a kísérleti idővel (4.1. táblázat). LDPE-ben csökkent az oldhatóság a vizsgálati idő növekedésével, a másik két polimerben nem volt ilyen egyértelmű az összefüggés. A kísérletileg meghatározott oldhatóságok csökkenése ebben az esetben is az adalék és a polimer fizikai állapotának mérés közbeni változására vezethető vissza. Ezeknek a hatásoknak a következménye, hogy a polietilénben mért oldhatóságok nem nőttek a hőmérséklet



4.5. ábra Adalékforrás előéletének hatása AO-3 diffúziójára és oldhatóságára LDPE-1-ben. Kísérleti körülmények: koncentráció-gradiens módszer, 55 °C, 25h

emelkedésével. EVA-ban nagyobb oldhatóságokat mértünk minden hőmérsékleten, mint PE-ben, ami az előbbi polimer nagyobb amorf hányadára, továbbá a nagyobb polimer/ adalék kölcsönhatási erőkire (kisebb kölcsönhatási paraméter) vezethető vissza. Az oldhatóság jelentős növekedése 80 °C-on EVA-9-ben a polimer kristályok részleges megolvadásával magyarázható.

4.1. táblázat

AO-3 kísérletileg meghatározott oldhatóságának változása a vizsgálati idővel etilén polimerekben. Adalékforrás: LDPE-1 lemez 5 m% adalékkal, ill. EVA-9 lemez 20 m% adalékkal

Hőmérséklet (°C)	LDPE-1		LDPE-1/MDPE-1		EVA-9	
	S (mg/cm ³)	Vizsgálati idő (h)	S (mg/cm ³)	Vizsgálati idő (h)	S (mg/cm ³)	Vizsgálati idő (h)
45	2,8	25	1,5	200	4,0	200
	2,4	200	2,1	500	9,2	500
	0,3	200*				
55	2,5	20	1,3	100	11,0	7
	2,2	100	0,7	210	15,0	300
	0,8	300	0,7	500	10,0	500
	0,8	500				
80	2,6	5	1,3	100	27,0	200
	1,8	200	1,4	200		

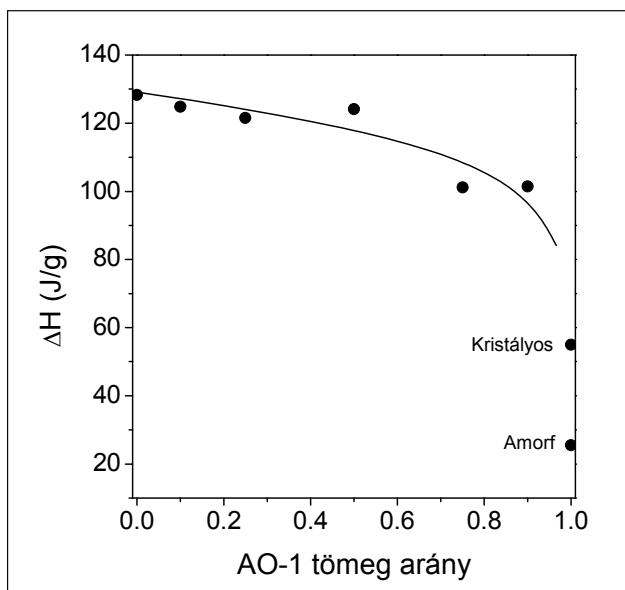
* Az adalékforrást 80 °C-on 2 h-t hőkezeltük a kísérletet megelőzően

Mar'in és munkatársai [200] későbbi munkájukban szintén azt tapasztalták, hogy a polimer szerkezete átrendeződhet az oldhatósági és diffúziós vizsgálatok során. Nagy molekulatömegű ($M_w > 1000$) UV stabilizátorok oldhatósága PP-ben 100 °C-on maximumon átmenő görbét adott a vizsgálati idő függvényében, amit azzal magyaráztak, hogy a hosszúidejű vizsgálatok során megváltozik a polimer kristályossága. Wu és Akiyama [213] 40% nagy molekulatömegű polimorf antioxidánsal adalékolt klórozott polietilén (CPE) jellemzőinek változását tanulmányozták az adalék stabilis kristálmódosulatának olvadási hőmérséklete alatt, a rendszer előléte és a tárolási körülmények (hőmérséklet és idő) függvényében. Megállapították, hogy hőkezelés során az antioxidáns átkristályosodik, és a polimer fizikai jellemzői is erősen megváltoznak.

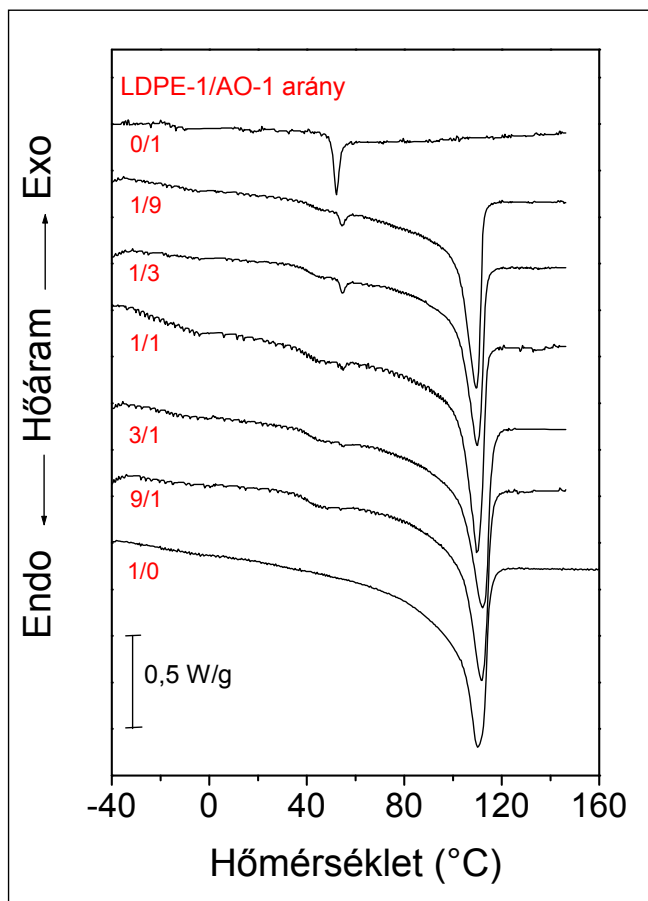
AO-2 könnyen kristályosodó adalék. Bár bizonyos eltéréseket tapasztaltunk a különböző időpontban beszerzett adalékok viselkedésében, általában megállapítható, hogy AO-2 kristályosodási képességét a termikus előélet és a vizsgált polimerek típusa (PE, EVA, PBD) csak kismértékben befolyásolja. Ennek oka, hogy az olvadt adalék hűtése során vagy az 51-55 °C-on olvadó stabilis kristálmódosulat képződik, vagy egy 6-10 °C-on olvadó metastabil módosulat, mely 16-22 °C-on átkristályosodik a stabilis formába. PBD-ben szobahőmérsékleten azonnal kikristályosodik az oldhatóságnál nagyobb mennyiségű adalék, melyet magas hőmérsékleten diffúzióval viszünk be a polimerbe az olvadt adalékból. AO-2 etilén polimerekben (LDPE-1, LDPE-1/MDPE-1 és EVA-9) és PBD-ben jól oldódik, az oldhatóságot az adalék termikus jellemzői, a polimer/adalék kölcsönhatási paraméter, valamint a polimer tulajdonságai (kristályosság, kémiai térháló) határozzák meg. Az etilén polimerekben végzett vizsgálataink során lényegesen magasabb oldhatóságokat mértünk, mint Moisan [4]. A különböző adalékforrásokkal végzett kísérletekből azt a következtetést vontuk le, hogy az említett kutató

minden valószínűség szerint olyan adalékforrást alkalmazott, amelyben nem volt kellően magas AO-2 koncentrációja ahhoz, hogy az egyensúlyi oldhatóságnak megfelelő adalékmennyiség migráljon a vizsgált polietilénbe.

Nemcsak a polimer befolyásolja az adalékok kristályosodási képességét a feldolgozási hőmérsékletéről történő lehűtés során, hanem az adalékok is hatással vannak a polimer kristályosodására. Korábbi degradációs kutatásaink során megállapítottuk [206], hogy a feltételezésektől [11] eltérően az antioxidánsok már kis mennyiségben is gócképző hatást fejthetnek ki HDPE-ben, ami a mechanikai tulajdonságok javulását (szakadási nyúlás növekedését) eredményezi. Az adalékoknak a polimer morfológiájára gyakorolt hatását LDPE-1-ben vizsgáltuk AO-1 és AO-2 antioxidánsokkal, melyek oldhatósága jelentősen különbözik (vö. 4.1. ábra és 4.3. táblázat). Polimer/adalék keverékeket készítettünk a teljes összetételi tartományban a komponensek tömegarányát 10 %-al vál-



4.7. ábra LDPE/AO-1 keverékek teljes olvadáshőjének változása az összetétel függvényében



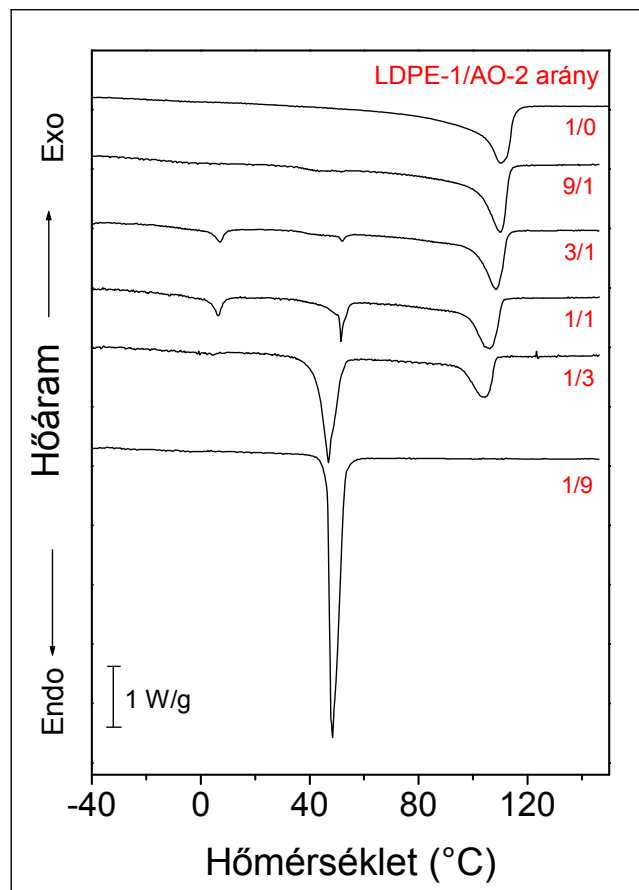
4.6. ábra 170 °C-on megolvasztott LDPE/AO-1 keverékek hűtés után mért termogramjai. Fűtési sebesség: 10 °C/min

toztatva. A keverékeket 170 °C-on 30 min-ig hőkezeltünk nitrogén atmoszférában, DSC készülékben. Ezt követően a rendszert hirtelen lehűtöttük, majd mértük az olvadási jellemzőket.

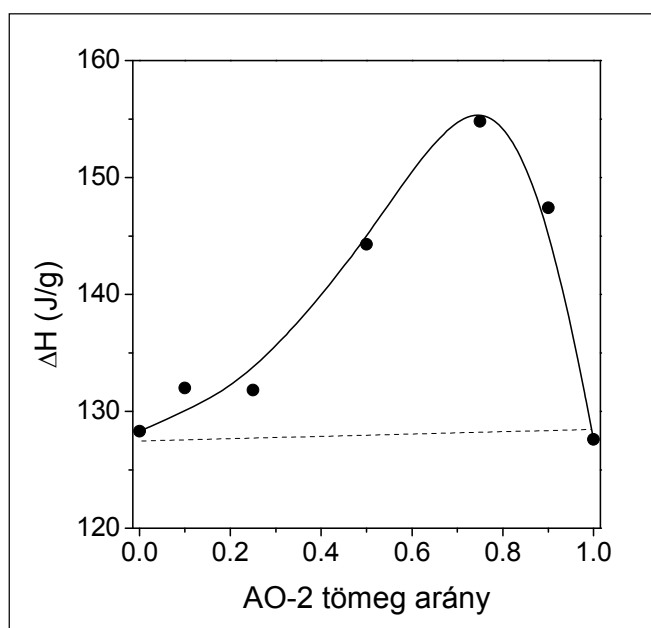
AO-1 és LDPE-1 krisztallitjainak olvadása azonos hőmérséklettartományba (110-120 °C) esik. A megolvasztott adalék üveges állapotban dermed meg, és szobahőmérsékletű tárolás során egy túlfűtési csúcs jelenik meg (4.1. ábra és LDPE-1/AO-1 0/1 görbe a 4.6. ábrán). A keverékek olvadásgörbéjén (4.6. ábra) az LDPE kristályok olvadási átmenete (LDPE-1/AO-1 1/0 görbe) és az adalék üvegesedési átmenete egyaránt megtalálható. AO-1 üvegesedési hőmérséklete és a 110 °C körüli olvadási csúcs hőmérséklete kismértékben változik az

összetétellel. A 20-140 °C hőmérséklettartományban meghatározott ΔH értékek minden esetben magasabbak, mint a keverékek összetétele alapján számított additív érték (4.7. ábra). Ebből arra következtethetünk, hogy LDPE jelenlétében AO-1 nemcsak üveges állapotban dermed meg, hanem részben kristályosodik, és a polimer kristályosodásának mértékét is növeli.

LDPE-1 és AO-2 különböző keverékeit vizsgálva még erőteljesebb változás figyelhető meg a polimer és az adalék kristályosodásában. A keverékekben AO-2 olvadási csúcsa (53 °C) magasabb hőmérsékletre tolódik, míg a polimer kristályos olvadási átmenetének hőmérséklete (111,5 °C) csökken a másik komponens arányának növekedésével (4.8. ábra). A 10 m% LDPE (LDPE-1/AO-2 1/9), ill. 10 m% AO-2 (LDPE-1/ AO-2 9/1) tartalmú keverékeknel csak egy olvadási csúcs mérhető. A közbelső összetételi arányoknál megjelenik az adalék metastabil módosulatának olvadási átmenete (6-10 °C), melynek hőmérséklete



4.8. ábra 170 °C-on megolvasztott LDPE/AO-2 keverékek hűtés után mért termogramjai. Fűtési sebesség: 10 °C/min



4.9. ábra LDPE/AO-2 keverékek teljes olvadáshőjének változása az összetétel függvényében

csökken a keverék LDPE tartalmának növekedésével. Ellentétben a tiszta adalék viselkedésével, polietilén közegben a metastabil módosulat nem tud átkristályosodni. A teljes hőmérséklettartományban meghatározott olvadáshők maximumon átmenő görbét adnak az összetétel függvényében, és minden összetételnél magasabbak, mint a tiszta komponensek értékei (4.9. ábra). Ez az eredmény azt bizonyítja, hogy az adalékok megváltoztatják a polimer kristályosodási képességét. 5–20 m% adaléktartalmú (magas hőmérsékleten készített) keverékek acetonos áztatása azt mutatta, hogy 1-3 m% antioxidáns nem oldható ki a polimerből, amiből arra következtethetünk, hogy a két anyag nemcsak hatással van egymás kristályosodására, de együtt is kristályosodnak (ko-kristályosodás).

A bemutatott kutatási eredményeket összefoglalva megállapíthatjuk, hogy az adalékok oldhatóságára kísérletileg meghatározott értékeket a kísérleti módszer és a vizsgálati körülmények egyaránt befolyásolják. Polimorf adalékok esetén a stabilis kristálymódosulat olvadási hőmérséklete alatt jelentős hatása van a termikus előéletnek. Ehhez társul az adalék átkristályosodásának, valamint a polimer relaxációjának és utókristályosodásának a hatása a vizsgálat során. Az adalék-kivándorlási módszerrel mért oldhatóság értékelésekor figyelembe kell venni azt is, hogy a polimerhez kevert adalék megváltoztathatja mindkét komponens morfológiáját (kristályosság, kristályméret), így a mért oldhatóságot is.

A kísérletileg meghatározott oldhatóságokat befolyásoló számos tényezőre tekintettel Billingham [31] azt javasolta, hogy a vizsgálatokat célszerű tiszta kristályos adalékkal végezni, amennyiben lehetséges. Ennek a módszernek az az alapvető hibája, hogy az adalékok többsége szilárd halmazállapotú 50 °C alatt, ahol a tömeg műanyagokat általában alkalmazák. A kutatási eredményeinkből azt a következtetést vonhatjuk le, hogy az egyensúlyi oldhatósághoz legközelebb álló kísérleti értékek oldott állapotú adalékok diffúziós vizsgálatával nyerhetők. Oldószernek olyan közeget célszerű választani, amely nem migrál a polimerbe. Ilyen oldószernek azok a polimerek a legalkalmasabbak, amelyekben lényegesen nagyobb az adalék oldhatósága és mozgékonyasága, mint a vizsgált polimerben.

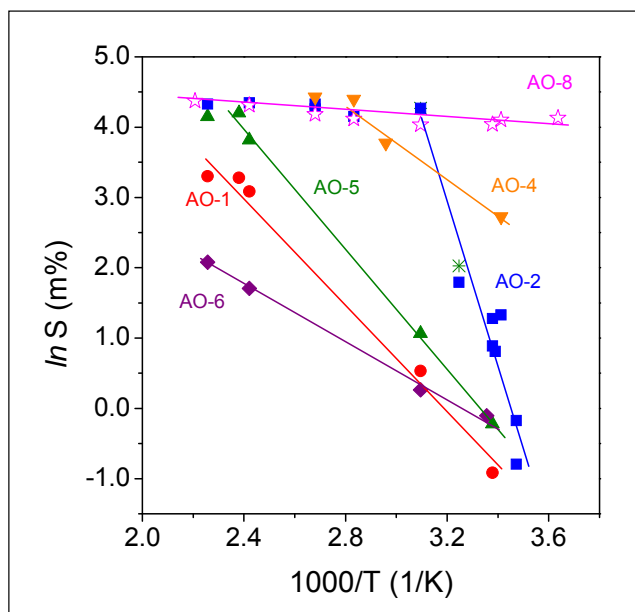
4.1.2. Adalék típusa (IV,VI,VII,IX,XVI,XVIII)

A (2.10) elméleti összefüggésnek megfelelően a kismolekulák oldhatóságát polimerekben a termikus jellemzőik, a moláris térfogatuk, valamint a polimerrel való összeférhetőségük határozza meg. A kísérletek azt bizonyították, hogy az adalékok molekulatömegének növekedésével változik az oldhatóság, de nincs egyértelmű összefüggés a két paraméter között. Az adalék alakja is befolyásolja az oldhatóságot, mivel a V_1/V_p móltérfogat-arány nagyon kicsi, és az adalék termikus jellemzői (T_m és ΔH_f) erősebben dominálnak [11].

Az adalék jellemzői és az oldhatóság közötti összefüggés tanulmányozására különböző kémiai szerkezetű, molekulatömegű és alakú fenolos antioxidánsokat (AO-1, AO-2, AO-4, AO-5, AO-6, AO-7, AO-8) vizsgáltunk amorf és kristályos polimerekben a hőmérséklet függvényében. A molekulatömegek 220 (AO-4) és 1178 g/mol (AO-1) között változtak. AO-1, AO-2 és AO-5 a molekulatömegek különbsége mellett a fenolos csoportok számában, a csatlakozó észter csoport hosszában és a molekula alakjában is eltérnek egymástól. AO-2 és AO-8 hasonló kémiai felépítésű, de AO-2 sztearilészter, míg AO-8 különböző hosszúságú, elágazó szénhidrogén láncú gátolt fenolos észterek keveréke, ezért alacsony (-54 °C) olvadási hőmérséklettel rendelkezik. AO-5 és AO-6 kémiai szerkezete hasonlít egymáshoz, de AO-5 teljesen gátolt fenol, míg AO-6 félig gátolt fenol*, és két éter oxigén is található a lineáris észter láncban. AO-7 kémiai szerkezete szintén AO-5-höz hasonló azzal az eltéréssel, hogy a lineáris láncban két oxigén atomot NH csoportok helyettesítenek. Az OH, ill. NH csoportok kölcsönhatása alapján a vizsgált adalékok két csoportra oszthatók: nem asszociálódó és hidrogén-híd kötéssel asszociálódó molekulák. Az infravörös spektroszkópiai analízis azt mutatta, hogy AO-1, AO-2, AO-4, AO-5 és AO-8 az első, AO-6 és AO-7 a második csoportba tartozik. AO-8 kivételével mindegyik adalék polimorf anyag. AO-2 és AO-4 morfológiája kevésbé érzékeny az előéletre, míg AO-1, AO-4 és AO-7 morfológiáját a termikus előélet jelentősen befolyásolja.

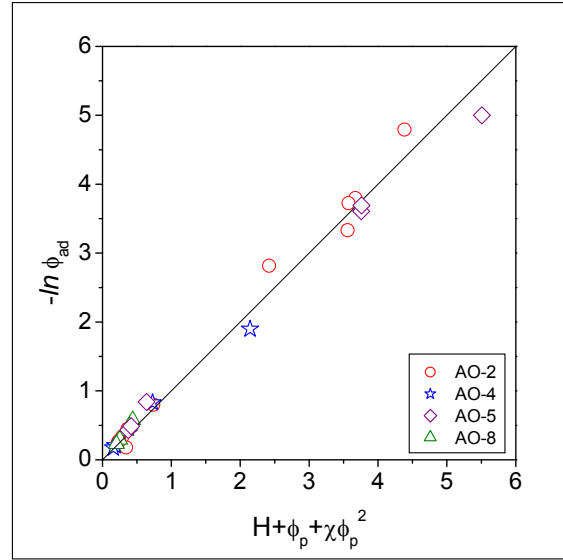
* A teljesen gátolt fenoloknál a benzolgyűrűn az OH csoporthoz viszonyítva orto helyzetben mindkét oldalon egy-egy tercier butil csoport helyezkedik el, a részben gátolt fenoloknál csak egyik oldalon, vagy egyik oldalon sem található tercier butil csoport.

Az oldhatóságot szorpciós módszerrel vizsgáltuk 2 – 180 °C hőmérséklettartományban PBD-ben. A mért oldhatóságok széles határok között változnak, és nincs közvetlen összefüggés az adalékok molekulatömegével, vagy moláris térfogatával. A kísérletileg meghatározott oldhatóságok hőmérsékletfüggése az adalékok többségénél megfelel a Van't Hoff összefüggésnek (4.10. ábra). Kivételt képez AO-7, amelynél az $\ln S$ értékek exponenciálisan csökkennek a reciprok hőmérséklet növekedésével (4.11. ábra). Ez utóbbi eredmény az adalék magas olvadási hőmérsékletének, polimorf jellegének és önasszociációjának a következménye. AO-1, AO-5 és AO-6 esetén nincs töréspont a Van't Hoff diagrammban az adalékok olvadási hőmérsékletén. AO-2 és AO-4 oldhatósága maximumot ér el T_m közelében, ami nem az adalék megolvadásával, hanem a polimer térhálóságával függ össze. A kémiai térháló korlátozza a duzzaszthatóságot. A 4.10. ábra alapján megállapítható, hogy 75-80 m% adalékfelvétel a vizsgált térhálós PBD duzzaszthatóságának a határértéke, ennél a koncentrációnál magasabb oldhatóságot egyik adalékra sem mértünk. Az alacsony olvadáspontú AO-8 oldhatósága már 2 °C-on eléri a duzzaszthatósági határértéket. A duzzadási határon belül meghatározott moláris oldáshők (ΔH_m) és a Van't Hoff egyenlet előexponenciális tagjának (S_{m0}) logaritmusai között lineáris összefüggés állapítható meg.

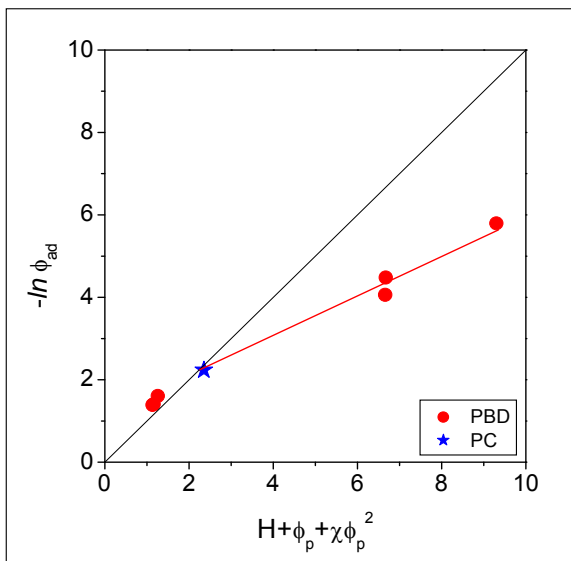


A kísérleteket amorf polimerekben (PBD, PC) végeztük. Az eredményekből azt a következtetést vontuk le, hogy az adalékok három csoportra oszthatók az olvadáspontjuk alatti és feletti hőmérséklettartományban mutatott jellemzőik alapján:

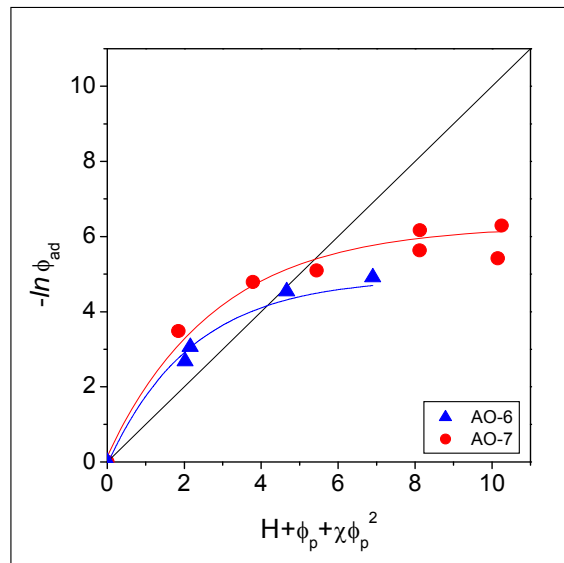
1. A mért oldhatóság megfelel a (2.10) elméleti összefüggésnek a teljes hőmérséklettartományban (4.12. ábra). Ebbe a csoportba azok az adalékok tartoznak, melyek olvadási hőmérséklete alacsony (AO-8), vagy a metastabil módosulatok könnyen átkristályosodnak (AO-2, AO-4, AO-5), ezért a mért oldhatóságokat az adalék termikus előléte lényegében nem befolyásolja.
2. A mért oldhatóság $T > T_m$ hőmérséklettartományban megfelel az elméleti oldhatóságnak, $T < T_m$ tartományban magasabb, mint a kiindulási kristályos adalék jellemzőiből számolt oldhatóság (4.13. ábra). Ez azt jelenti, hogy az elméleti egyenestől negatív irányú eltérést kapunk T_m alatti hőmérsékleteken. A polimorf, nem asszociálódó adalékok mutatnak ilyen viselkedést, melyek megolvadás után üveges állapotban dermednek meg (AO-1), vagy nehezen átkristályosodó metastabil kristályokat képeznek.
3. A mért oldhatóság $T > T_m$ hőmérséklettartományban kisebb (pozitív irányú eltérés az elméleti egyenestől), $T < T_m$ tartományban nagyobb (negatív irányú eltérés az elméleti egyenestől), mint a termodinamikai oldhatóság (4.14. ábra). Ebbe a kategóriába a hidrogénhíddal asszociálódó, polimorf adalékok tartoznak, melyek megolvasztás után üveges állapotban dermednek meg, vagy metastabil módosulatban kristályosodnak (AO-6, AO-7).



4.12. ábra Összefüggés az adalékok elméleti és mért oldhatósága között PBD-ben

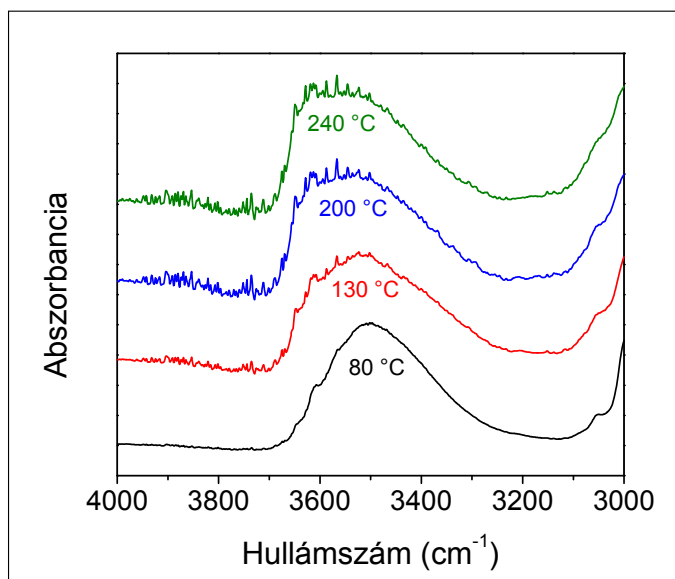


4.13. ábra Összefüggés AO-1 elméleti és mért oldhatósága között PBD-ben és PC-ben



4.14. ábra Összefüggés az adalékok elméleti és mért oldhatósága között PBD-ben

A 3. csoportba tartozó adalékoknál az elméleti oldhatóságtól való eltérést két ellentétes hatás együttes jelenléte okozza. Az üveges állapotú anyag kisebb szabadentalpiája növeli az oldhatóságot a kristályos adalékhoz viszonyítva, ami az olvadási hőmérséklet alatti tartományban érvényesül. Ezzel párhuzamosan jelentkezik az adalék molekulák asszociációjának oldhatóságot csökkentő hatása, ami a teljes hőmérséklettartományra kiterjed, és amit az oldhatósági paraméterekből számolt kölcsönhatási paraméter nem vesz figyelembe. Bár a molekulák asszociációjának erőssége – így az oldhatóságot befolyásoló hatása is – csökken a hőmérséklet növekedésével, az infravörös spektrumok bizonyítják (4.15.



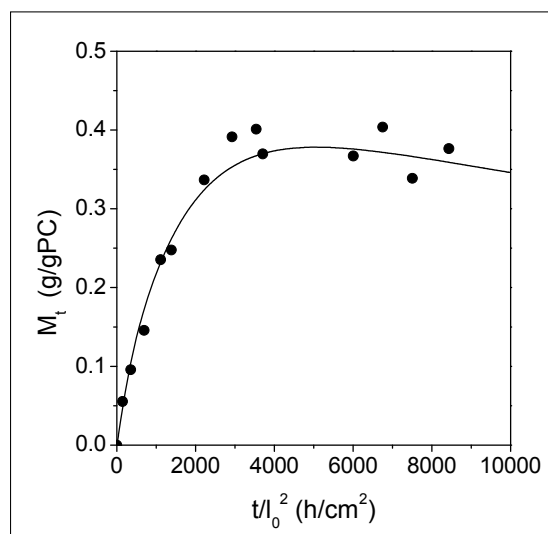
4.15. ábra AO-6 infravörös spektrumának változása a hőmérséklettel

ábra), hogy a molekulák közötti specifikus kölcsönhatás még magas hőmérsékleten sem szűnik meg teljesen. Míg a teljesen gátolt fenolok szabad OH csoportjai 3640 cm^{-1} hullámszámon adnak viszonylag kis intenzitású, éles sávot, az asszociált OH csoportok – melyek jellemzők a részben gátolt fenolokra – $3600\text{--}3400\text{ cm}^{-1}$ hullámszám tartományban mutatnak széles, erős elnyelést. Az abszorpciós sáv hullámszámát a kölcsönhatás erőssége határozza meg [214]. A 4.15. ábrán szemléltetett spektrumokból megállapítható, hogy AO-6 adalék OH csoportjainak rezgési sávja fokozatosan magasabb hullámszámokra tolódik a hőmérséklet növekedésével, de még 240 °C -on is széles, asszociált OH elnyelésére jellemző.

Etilén polimerekben végzett vizsgálataink is azt bizonyították, hogy a fenti csoportosítás megfelelően leírja az adalékok jellemzői és egyensúlyi oldhatósága közötti összefüggést. Ebben az esetben is az első csoport sajátosságát mutatta AO-2 és AO-4, míg a második csoportra jellemző oldhatóságot mértük AO-1 és AO-3 adalékokra.

4.1.3. Polimer típusa (II,VI,VII,IX,XVIII)

A polimer típusának a hatását az adalékok oldhatóságára különböző rendszerekben tanulmányoztuk. PC-ben és SAN-1-ben abszorpciós módszerrel vizsgáltuk az oldhatóságot magas hőmérsékleteken, a polimerek üvegesedési hőmérséklete, ill. az adalékok olvadáspontja felett ($140\text{--}200\text{ °C}$). Négy különböző kémiai szerkezetű és oldhatósági paraméterű antioxidáns (AO-1, AO-2, AO-5 és AO-6) viselkedését hasonlítottuk össze. A részben gátolt fenol típusú AO-6 feloldotta mindkét polimert 170 °C -on. AO-5 vizsgálata során az idő függvényében meghatározott adalékfelvétel maximumon átmenő görbét mutatott (4.16. ábra).



4.16. ábra AO-5 migrációja polikarbonátba 170 °C -on

Megállapítottuk, hogy két párhuzamos folyamat játszódik le egyidejűleg: az adalék diffúziója a polimerbe és a polimer beoldódása az adalékba. A bruttó kinetika matematikai leírásához feltételeztük, hogy mindkét folyamat Fick-diffúzióval halad előre, és az adalék diffúziója a polimerbe gyorsabb, mint a polimeré az olvadt állapotú adalékba. A számítások alátámasztották a feltételezést, a 4.16. ábrán az illesztett értékeket folyamatos vonallal jelöltem. A SAN-1-ben és PC-ben mért oldhatóságokat a 4.2. táblázatban foglaltam össze. A vizsgált adalékok oldhatósági sorrendje: AO-6 > AO-5 > AO-1 > AO-2, ami megfelel a kölcsönhatási paraméterek (χ) sorrendjének.

4.2. táblázat

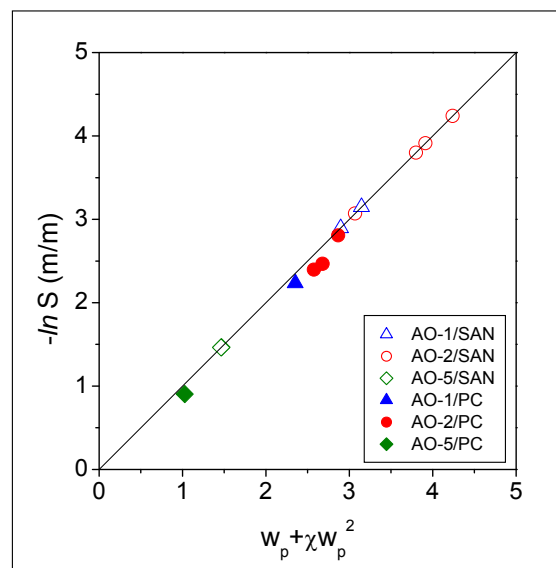
Antioxidánsok abszorpciós módszerrel meghatározott egyensúlyi oldhatósága PC-ben és SAN-ban

Adalék	Hőmérséklet (°C)	SAN-1		PC	
		$\chi^{a,b}$	S (m%)	χ^a	S (m%)
AO-1	147	1,529	4,30		
	170	1,483	5,53	1,830	10,70
AO-2	140	2,080	1,44		
	147	2,043	2,24	2,184	6,05
	170	2,013	2,00	2,107	8,50
	200	1,890	4,64	2,019	9,10
AO-5	147	1,051	23,03		
	170	1,039	23,16	1,220	40,5
AO-6	170	0,230	Oldás (18h)	0,119	Oldás (40h)

^a Tömegarányokból levezetett értékek

^b Sztírol/akrilnitril 70/30 tömegarányval számítva

A mért oldhatóságok termodinamikai értékeléséhez szükséges polimer fajlagos térfogatokat mérés technikai okokból nem vizsgáltuk, ezért a tömegarányokkal végeztünk közelítő számításokat. A PC-ben mért oldhatóságok megfelelnek a (2.10) egyenlettel számolt elméleti értékeknek (4.17. ábra). A sztírol-akrilnitril kopolimerről annyi információ állt rendelkezésünkre, hogy a monomerek aránya 72/28. Termodinamikai számításokkal megállapítottuk, hogy a mért oldhatóságok lényegesen alacsonyabbak, mint a monomerek ilyen molaránya alapján várható. A mért oldhatóságokból a (2.10) és (2.12) egyenletekkel meghatározott közelítő összetétel 70/30 sztírol/akrilnitril tömegarányának felel meg. Figyelembe véve a számítás hibáját (térfogatarányok helyett tömegarányok), továbbá azt, hogy a vizsgált kopolimer ipari termék, a 72/28 összetételi aránytól való eltérés elfogadhatónak tekinthető, tehát a gyárilag mega-

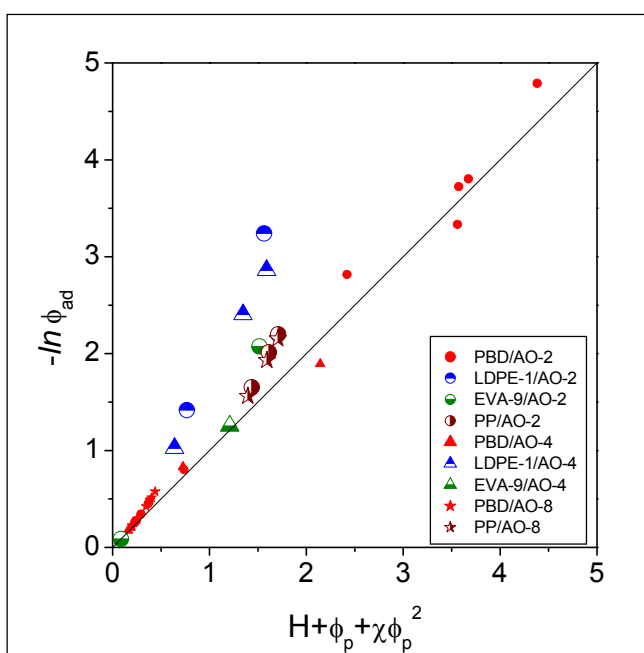


4.17. ábra Összefüggés az adalékok elméleti és mért oldhatósága között PC-ben és SAN 70/30 kopolimerben

dott összetétel a monomerek tömegarányát jelenti. Az eredmények alapján megállapíthatjuk, hogy amorf polimerekben a polimer üvegesedési és az adalék olvadási hőmérséklete felett a nem asszociálódó adalékok kísérletileg meghatározott oldhatósága megfelel az elméleti egyensúlyi oldhatóságnak.

A polimer kristályosságának a hatását az oldhatóságokra AO-2 és AO-3 adalékokkal vizsgáltuk LDPE-1, LDPE-1/MDPE-1 és EVA-9 polimerekben. AO-3 oldhatóságára lényegesen magasabb értékeket mértünk EVA-9-ben, mint polietilénben, a legkisebb oldhatóságokat LDPE-1/MDPE-1 keverékben kaptuk (4.1. táblázat). 20 % adalékot tartalmazó adalékforrással vizsgálva AO-2-re azonos oldhatósági értékeket (10-13 m%) mértünk mindhárom polimerben 45-80 °C hőmérséklettartományban. Az eredményt azzal magyaráztuk, hogy AO-2 egyensúlyi oldhatósága magasabb etilén polimerekben, mint a mért értékek, és a kísérletileg meghatározott oldhatóságot az adalékforrás antioxidáns koncentrációja limitálta.

A kristályos polimerekben (LDPE-1, EVA-9, PP) mért egyensúlyi oldhatóság termodinamikai értékeléséhez olyan adalékokat (AO-2, AO-4, AO-8) választottunk, amelyeknek az oldhatósága az amorf PBD-ben megfelel az elméleti értékeknek. A kísérletekhez adalékforrásként tiszta adalékot vagy PBD-hez kevert adalékot használtunk, melynek koncentrációja többszörösen meghaladta az oldhatóságot a vizsgált polimerben. A vizsgálatokat 20–100 °C hőmérséklettartományban végeztük abszorpciós módszerrel, és a mért értékeket az amorf fázis arányára vonatkoztattuk. A 4.18. ábra a (2.10) egyenlet szerinti termodinamikai értékelést szemlélteti, ahol összehasonlításként feltüntettem az amorf PBD-ben mért oldhatóságokat is. Megállapítható, hogy a kristályos polimerekben mért oldhatóságok logaritmusának negatív értéke a legtöbb esetben pozitív irányban tér el az elméleti összefüggéstől, ami azt jelenti, hogy az adalékok oldhatósága az amorf fázisban kisebb, mint az elméleti oldhatóság. Ez az eredmény alátámasztja Billingham és munkatársainak [91] azt a következtetést, hogy az egyensúlyi oldhatóság elméletből levezetett összefüggés alapján az adalékok oldhatósága kristályos polimerekben nem becsülhető meg az oldószerben mért oldhatóságokból.



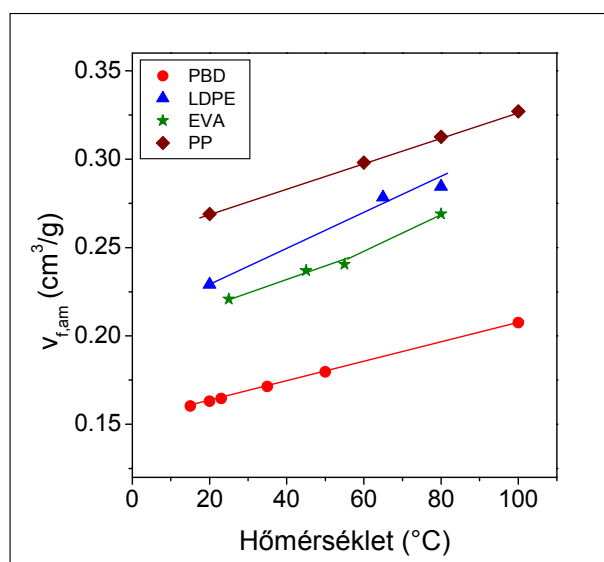
4.18. ábra Összefüggés az adalékok termodinamikai és mért oldhatósága között különböző polimerekben

A 4.18. ábrán az is látható, hogy az elméleti összefüggéstől mért eltérés mértéke függ az adalék és a polimer típusától, továbbá a vizsgálati hőmérséklettől. A legnagyobb eltérés LDPE-ben figyelhető meg, és a hőmérséklet növelésével ($H + \phi_p + \chi \phi_p^2$ csökkenésével) csökken a mért és az elméleti oldhatóságok közötti különbség. A legkisebb eltérést az EVA-9-ben mért oldhatóságok mutatják, de itt is szerepe van a kísérleti hőmérsékletnek. Az adalék típusa is befolyásolja a mért oldhatóságot: a kisebb moláris térfogatú AO-4 oldhatósága közelebb áll az elméleti értékhez, mint a nagyobb térfogatú AO-2-é. Ez az eredmény azt a kérdést veti fel,

hogy valóban figyelmen kívül hagyható-e az adalék/polimer móltérfogat arány [egyszerűsítés a (2.10) egyenletben], vagy más okra vezethető vissza a hatás.

Összehasonlítva az oldhatósági kísérletek eredményeit a vizsgált polimerek amorf fázisának fajlagos szabadtérfogat-változásával (4.19. ábra), a mért oldhatóságok negatív irányú eltérését az elméleti értékektől az alábbi okokra vezethetjük vissza:

- A polimer kristallitjai fizikai térhálót képeznek a polimerben, ami korlátozza a duzzaszkodhatóságot, így csökkenti az abszorpciós módszerrel meghatározható egyensúlyi oldhatóságot. Mindhárom vizsgált kristályos polimer amorf fázisának nagyobb a szabadtérfogata, mint a PBD-é, de az utóbbiban jelen lévő kémiai térháló pontok lényegesen kevésbé korlátozzák a duzzadást, mint a kristallitok által képzett fizikai térháló. A hőmérséklet emelkedésével nő a polimer szegmensek mozgékonyasága és az amorf fázis szabadtérfogata, az LDPE és az EVA kisméretű kristallitjai fokozatosan megolvadnak, ami a fizikai keresztkötések számának csökkenését és a polimer duzzaszkodhatóságának növekedését eredményezi. EVA-9-ben alacsonyabb hőmérsékleten olvadó, kisebb kristallitok találhatók, mint LDPE-1-ben, és kisebb az amorf fázis szabadtérfogata. Ez a poláris csoportok jelenlétével függ össze elsősorban. A kristallitok részleges megolvadásával magyarázható, hogy az EVA-9 amorf fázisának szabadtérfogata meredekebben nő 60 °C felett, mint az alacsonyabb hőmérséklettartományban. A mért oldhatóságokból arra következtethetünk, hogy EVA-9 duzzaszkodhatósága nagyobb mértékű, mint LDPE-1-é. Ezt alátámasztja a kísérletileg meghatározott oldhatóságok és a Flory-Huggins kölcsönhatási paraméterek összehasonlítása. A 4.3. táblázatban a 80 °C-ra vonatkozó értékeket mutatom be szemléltetésként. Annak ellenére, hogy a kölcsönhatási paraméterek alapján nagyobb oldhatóság várható AO-2-re és AO-4-re LDPE-1-ben, mint EVA-9-ben, az utóbbi polimerben lényegesen nagyobbak a kísérletileg mért értékek. A kristallitok által képzett térháló pontok számát a termikus hatások mellett az adalékok oldó hatása is csökkentheti, amit az bizonyít, hogy AO-4 adalék elegyedik EVA-9-el 80 °C-on.



4.19. ábra Polimerek amorf fázisának fajlagos szabadtérfogat-változása a hőmérséklettel

4.3. táblázat

AO-2, AO-4 és AO-8 amorf fázisra vonatkoztatott oldhatósága 80 °C-on különböző polimerekben, összehasonlítva a Flory-Huggins kölcsönhatási paraméterrel (χ)

Polimer	AO-2		AO-4		AO-8	
	χ	S (m%)	χ	S (m%)	χ	S (m%)
PBD	0,0279	63,6	0,0493	81,3	0,0094	61,2
LDPE-1	0,0188	25,8	0,0017	38,2		
EVA-9	0,0638	73,8	0,0767	elegyedés		
PP	0,9959	5,2			1,0099	5,7

- Korlátozott duzzaszthatóság esetén az egyensúlyi oldhatóságban befolyásoló tényezővé válik az amorf fázis szabadtérfogata és az adalék móltérfogata is. Ezzel magyarázható, hogy LDPE-ben és EVA-ban kisebb eltérést mértünk az elméleti oldhatóságtól a kisebb móltérfogatú adalékokra, mint a nagyobb méretűre. Ugyanerre a következtetésre jutunk, ha összehasonlítjuk az etilén polimerekben és a PP-ben mért oldhatóságokat. Bár a PP kristályossága nagyobb, szegmensmozgékonyasága kisebb, mint az etilén polimereké, az amorf fázis szabadtérfogata nagyobb, és a kísérletileg meghatározott oldhatóságok kisebb mértékben térnek el az elméletitől, mint LDPE-ben.

Heterogén morfológiájú, 50% butadién és 50% SAN összetételű BD-g-SAN ojtott kopolimerben vizsgáltuk AO-2 antioxidáns oldhatóságát különböző hőmérsékleteken abszorpciós módszerrel. Az eredményeket a 4.4. táblázatban foglaltam össze, a tiszta polimerekben mért értékekkel összehasonlítva. A 23 °C-on mért oldhatóságok két párhuzamos vizsgálat eredményei.

4.4. táblázat

AO-2 egyensúlyi oldhatóságának változása a hőmérséklettel butadién-sztirol-akrilnitril ojtott kopolimerben és a tiszta polimerekben

Hőmérséklet (°C)	S (m%)		
	BD-g-SAN	PBD	SAN-1
23	8,8	3,9	
	0,4		
50	15,9	71,5	
140	48,9	72,0	2,0
170	41,2	74,7	2,0

A táblázat eredményeiből megállapítható, hogy míg AO-2 jól oldódik PBD-ben, és a polimer által felvett adalék mennyiségét csak a térhálók száma korlátozza az adalék olvadási hőmérséklete felett, SAN-ban igen kicsi az oldhatóság még egészen magas hőmérsékleteken is. Az adalék olvadási hőmérséklete alatt (23 °C-on) jelentősen eltérő értékeket mértünk AO-2 oldhatóságára BD-g-SAN-ban a párhuzamos vizsgálatokkal. Ez az eredmény azt jelzi, hogy erősen heterogén a fáziseloszlás a kopolimerben. 50 °C-on lényegesen kisebb az oldhatóság a kopolimerben, mint a tiszta PBD-ben mért érték alapján várható, ami azzal magyarázható, hogy az üveges állapotú SAN mátrix akadályozza a PBD fázis duzzadását. A SAN fázis üvegesedési hőmérséklete felett (>110 °C) azonban nagyobb a PBD fázisra vonatkoztatott oldhatóság a kopolimerben, mint a tiszta PBD-ben, aminek oka nem teljesen tisztázott. Vagy kisebb a PBD fázis térhálósága a kopolimerben, mint a tiszta polimerben, ami nagyobb duzzaszthatóságot eredményez, vagy a határfázis is befolyásolja az adalék oldhatóságát. A 170 °C-on mért oldhatóság csökkenése a 140 °C-os értékhez viszonyítva minden valószínűség szerint annak tulajdonítható, hogy magas hőmérsékleten a PBD fázis bizonyos mértékig degradálódott a kísérlet során, ami a keresztkötések számának növekedését eredményezte.

Összefoglalva a kutatás eredményeit megállapíthatjuk, hogy amorf polimerekben az adalékok olvadási hőmérséklete és a polimer üvegesedési átmenete felett a nem asszociálódó adalékok oldhatósága megfelel az egyensúlyi oldhatóság elméletből levezetett értékeknek. Minden olyan tényező, ami csökkenti a polimer duzzaszthatóságát, csökkenti az adalékok egyensúlyi oldhatóságát. Ilyen hatása van a kémiai térhálónak az amorf PBD-ben, a kristallitok

által képzett fizikai térhálónak a poliolefinekben, továbbá az üveges állapotú polimer mátrixnak a diszpergált PBD fázist tartalmazó BD-g-SAN ojtott kopolimerben. A fizikai térháló duzzaszthatóságot csökkentő hatásával magyarázható, hogy az oldószerekben mért oldhatóságokból nem lehet következtetni az adalékok oldhatóságára kristályos polimerekben.

4.1.4. Adalékok megoszlása polimer keverékekben

A heterogén polimer rendszerek (polimer keverékek és kopolimerek) hatékony stabilizálásának egyik sarkalatos kérdése a helyes adalék kiválasztás. A fő követelmény, hogy a megfelelő kémiai aktivitású anyag lehetőleg teljes mértékben a védeni kívánt polimer fázisban oldódjon. A polimerek és az adalékok oldhatósági paraméterei alapján számítható a várható adalékmegoszlás az összetett rendszerek egyes fázisaiban. Kutatásaink során azt vizsgáltuk, hogy a kísérletileg meghatározható adalékmegoszlások milyen mértékben felelnek meg az elméleti feltételezéseknek. Az adalékmegoszlást PBD, SAN-1 és PC polimereket tartalmazó rendszerekben tanulmányoztuk különböző hőmérsékleten a 3.3.3. fejezetben ismertetett módszerrel.

A magas hőmérsékleteken különböző ideig végzett megoszlási kísérletek eredményeiből a (3.6) összefüggéssel meghatároztuk az adalék-megoszlási tényezőket PBD/SAN és PBD/PC kétkomponensű rendszerekre, majd a (3.8) – (3.10) összefüggésekkel számítottuk a várható megoszlásokat PBD/SAN 20/80 összetételű ABS, illetve PBD/SAN/PC 9/31/60 összetételű PC/ABS keverékekben. A PBD/SAN és PBD/PC rendszerekre mért megoszlási tényezőket ($K_{1,2}$ és $K_{1,3}$) a 4.5. táblázatban mutatom be a várható megoszlás értékekkel együtt. A táblázatban feltüntettem az egyes polimerekben mért oldhatóságokból levezetett megoszlási tényezőket és várható megoszlásokat is. Az megoszlási tényezőkből PBD/SAN/PC háromkomponensű rendszerre számolt várható megoszlásokat a 4.6. táblázatokban foglaltam össze.

A megoszlási és oldhatósági vizsgálatok eredményeiből számolt adalékkoncentrációk szerint hasonló sorrend állítható fel a különböző antioxidánsokra. A vizsgált adalékok közül AO-2 oldódik a legnagyobb arányban a PBD fázisban és a legkisebb mennyiségben a SAN, ill. PC fázisban. Ezzel ellentétben AO-6 elsősorban a SAN és PC fázisokban oldódik, és csak igen kicsi az aránya a PBD fázisban. Ez az eredmény megfelel a termodinamikai számítások alapján várható megoszlásoknak. A megoszlás vizsgálatokkal azonban minden esetben nagyobb adalék arányt határoztunk meg a PBD fázisban, mint az oldhatóságokból. Az eltérés annak tulajdonítható, hogy az adalékok diffúziójának a sebessége nagyságrendekkel nagyobb PBD-ben, mint SAN-ban és PC-ben. Az egyensúlyi adalékfelvételhez jelentősen hosszabb időre van szükség az utóbbi két polimerben, mint PBD-ben. Ez azt jelzi, hogy az időtényezőnek is szerepe van az adalékmegoszlásban heterogén polimer rendszerekben. A következtetést alátámasztja, hogy az megoszlási vizsgálatokkal meghatározott koncentrációk csökkentek a PBD és nőtek a SAN, ill. PC fázisokban a vizsgálati idő növekedésével.

A feldolgozás során kialakult adalékmegoszlás alkalmazási körülmények közötti átrendeződésének lehetőségét vizsgáltuk PBD/SAN és PBD/PC kettős rendszerekben 23 °C-on. PBD látexhez 4 m% adalékot kevertünk, filmet öntöttünk és vákuumban elpárologtattuk a vizet. Az adaléktartalmú PBD lemezt adalékmentes SAN, ill. PC fóliákkal érintkeztettük. PC-hez és SAN-1-hez 2 m% adalékot kevertünk kétszágas extrúderben, majd 0,5 mm vastag lemezeket préseltünk. Az adaléktartalmú üveges polimereket adalékmentes PBD lemezzel érintkeztettük. AO-1, AO-2, AO-5 és AO-6 adalékok újramegoszlását tanulmányoztuk. A kísérleteket 3 hónap időtartamig végeztük, és gravimetriás módszerrel határoztuk meg az egyik polimerből a másikba vándorolt adalék mennyiségét az idő függvényében.

4.5. táblázat

Megoszlási kísérletekkel és oldhatóság vizsgálattal meghatározott adalékmegoszlások PBD/SAN és PBD/PC kétkomponensű polimer rendszerekben

Adalék	Hőm. (°C)	Idő (min)	$K_{1,2}$	Megoszlás PBD/SAN 20/80 keverékben	$K_{1,3}$	Megoszlás PBD/PC 20/80 keverékben
AO-1	170	2	37,8	90/1	59,6	94/6
		5	48,9	92/8	42,5	91/9
		15	16,3	80/20	17,6	82/18
		Oldhatóság	4,9	55/45	2,5	39/61
AO-2	170	2	∞	100/0	256,0	98/2
		5	208,5	99/1	113,5	97/3
		15	158,2	99/1	56,0	93/7
		Oldhatóság	37,5	90/10	8,8	69/31
	200	5	42,5	91/9	91,2	96/4
		Oldhatóság	16,2	80/20	8,2	67/33
AO-5	170	2	85,9	96/4	404,2	99/1
		5	34,7	90/10	16,7	81/19
		15	13,4	77/23	22,1	85/15
		Oldhatóság	2,8	41/59	1,6	29/71
AO-6	170	2	0,21	5/95	0,13	3/97
		5	0,29	7/93	0,30	7/93
		15	0,35	8/92	0,52	11/89
		Oldhatóság	0,08	2/98	0,08	2/98
	200	5	0,28	7/93	0,37	9/91

4.6. táblázat

A (3.6) - (3.10) összefüggésekkel levezetett adalékmegoszlások PBD/SAN/PC 9/31/60 összetételű polimer keverékekben

Adalék	Hőm. (°C)	Adalékmegoszlás a fázisokban (PBD/SAN/PC)	
		15 min adalékmegoszlás vizsgálatból	Oldhatóságból
AO-1	170	62,9/13,3/23,8	23,1/16,2/60,7
AO-2	170	85,3/1,9/12,8	47,9/4,4/47,7
	200	86,6/7,0/6,4 ^a	49,5/10,5/40,0
AO-5	170	64,1/16,5/19,4	15,7/19,1/65,2
AO-6	170	4,2/41,1/54,7	0,8/33,8/65,4
	200	3,2/39,1/57,7 ^a	

^a 5 min vizsgálati idő

A kísérletek eredményei azt mutatták, hogy PBD-ből nem tud adalék átvándorolni az üveges állapotú polimerbe, még abban az esetben sem, amikor az adalék az üveges polimerrel jól összeférhető és a PBD-ben rosszul oldódik (AO-6). Az üveges fázisból viszont megfigyelhető adalékvándorlás a gumirugalmas PBD-be. A migráció azonban igen lassú, a (2.33) egyenlettel számolt diffúzióállandó egy-három nagyságrenddel kisebb, mint PBD-alapú adalékforrás ese-

tén, amint a 4.7. táblázat alapján megállapíthatjuk. Ez az eredmény az üveges állapotú polimer igen kis szegmensmozgékonyságának a következménye.

4.7. táblázat

Adalékok diffúzióállandója PBD-ben 23 °C-on az adalékforrásként használt polimer típusának függvényében

Adalék	D (cm ² /s)		
	SAN-ből	PC-ből	PBD-ből
AO-1	$1,22 \cdot 10^{-10}$	$8,60 \cdot 10^{-11}$	$7,41 \cdot 10^{-10}$
AO-2	$1,71 \cdot 10^{-11}$	$1,84 \cdot 10^{-12}$	$1,57 \cdot 10^{-10}$
AO-5	$5,39 \cdot 10^{-11}$	$5,25 \cdot 10^{-11}$	$6,88 \cdot 10^{-10}$
AO-6	$4,00 \cdot 10^{-11}$	$2,80 \cdot 10^{-11}$	$1,76 \cdot 10^{-8}$

A kutatás eredménye alapján azt a következtetést vonhatjuk le, hogy heterogén polimer keverékek feldolgozása során az oldhatóságot meghatározó termodinamikai paraméterek mellett a technológia is befolyásolja az adalékmegoszlást. Amennyiben jelentősen eltér az adalék diffúzióállandója a polimer keverék komponenseiben, a nyírás sebessége (amivel összefügg a fázisok fajlagos felülete) és a feldolgozás ideje is befolyásolja a fázisok közötti megoszlást. Az alkalmazási körülmények között üveges állapotú komponenset tartalmazó keverékben nem várható a feldolgozás során kialakult adalékmegoszlás lényeges átrendeződése.

4.1.5. Összefoglalás

A kutatásaink során megállapított új tudományos eredményeket az egyes alfejezetek végén foglaltam össze. Ebben a fejezetben az oldhatósági vizsgálatok eredményeiből levont következtetéseket röviden összegzem.

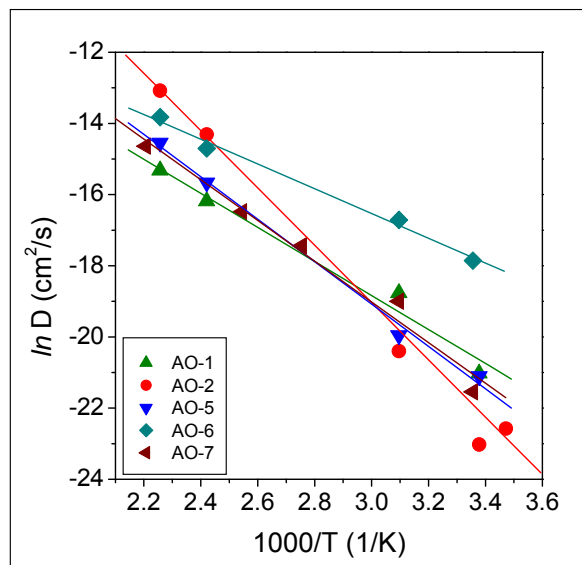
- Az adalékok oldhatóságát a polimerekben elsősorban a termodinamikai paraméterek határozzák meg, azonban a mért oldhatósági értékeket számos egyéb tényező is befolyásolja. A Flory-Huggins elmélettel kombinált, egyensúlyi oldhatóság elméletnek megfelelő értékek a következő feltételek mellett mérhetők:
 - a) az adalék nem asszociálódik,
 - b) az adalék olvadási hőmérséklete felett, vagy ha az adaléknak nincsenek a vizsgálati hőmérsékletnél magasabb átmenetű metastabil módosulatai,
 - c) a polimer duzzadását nem akadályozza semmi.
- Az elméleti egyensúlyi oldhatóságtól való eltérést befolyásoló tényezők:
 - ▶ Az adalék metastabil módosulatai és/vagy üveges állapota növeli az oldhatóságot.
 - ▶ Az adalék/adalék asszociáció csökkenti az oldhatóságot.
 - ▶ A polimer kémiai térháló pontjai és a krisztallitok által képzett fizikai térháló csökkenti a duzzaszthatóságot, ezáltal az oldhatóságot is. Ugyanez a hatása a gumirugalmas diszpergált fázisra az üveges állapotú mátrixnak kopolimerekben és polimer keverékekben. Korlátozott duzzaszthatóság esetén az amorf fázis szabadterfogata és az adalék móltérfogata is befolyásolja az oldhatóságot.
 - ▶ Az adalék módosíthatja a kristályos polimer morfológiáját.
 - ▶ A polimer és az adalék morfológiájának változása a vizsgálat során.
 - ▶ Polimer keverékekben a feldolgozási körülmények hatása az adalékmegoszlásra.

4.2. Adalékok diffúzióállandóját meghatározó tényezők

Bár az adalékok diffúzióállandója fontos szerepet játszik a hatékonyságban, a diffúzióállandót meghatározó tényezőket nem tárták fel egyértelműen. Az általános érvényű összefüggések meghatározására különböző méretű és alakú adalékokat vizsgáltunk amorf és kristályos polimerekben, valamint egy heterogén morfológiájú kopolimerben a hőmérséklet függvényében. Vizsgáltuk a hőmérséklet, a polimer és az adalék típus, valamint a termikus előélet hatását. A kutatás legfontosabb eredményeit mutatom be ebben a fejezetben.

4.2.1. Diffúzióállandó hőmérsékletfüggése (II-VII,IX,XIII,XVI,XVII,XIX)

A diffúzióállandó hőmérsékletfüggésének meghatározására különböző molekulatömegű és alakú adalékokat vizsgáltunk PBD-ben abszorpciós módszerrel, széles hőmérséklettartományban (15-180 °C). Adalékforrásként PBD-hez kevert, ill. olvadt állapotú tiszta adalékot használtunk a kísérleti hőmérséklettől függően. A kísérletek eredményei azt mutatták, hogy az olyan amorf polimerben, aminek nincs fázisátmenete a kísérleti hőmérséklettartományban, a diffúzióállandó változása a hőmérséklettel megfelel a (2.14) Arrhenius összefüggésnek. Azonban az adalékok típusa jelentősen befolyásolja a diffúzióállandót és annak változását a hőmérséklettel, amint az a 4.20 ábrán látható. Nem állapítható meg összefüggés a diffúzió aktiválási energiája és a diffundáló adalék molekulatömege, móltérfogata vagy átmérője között. Az adalékok olvadáspontján nincs töréspont az $1/T - \ln D$ összefüggésben. Ez az eredmény azzal magyarázható, hogy a szilárd állapotú anyagok nem végeznek translációs mozgást, az olvadáspont alatt az adalékforrásban oldott adalék mozgékonyaságát vizsgáljuk. A kísérlet eredménye egyben alátámasztja Billingham-nek [11] azt a feltételezését, hogy a Moisan [4,94,160] által polietilénben megfigyelt töréspont nem az adalék fázisátmenetével, hanem a polimer morfológiájának megváltozásával függ össze.

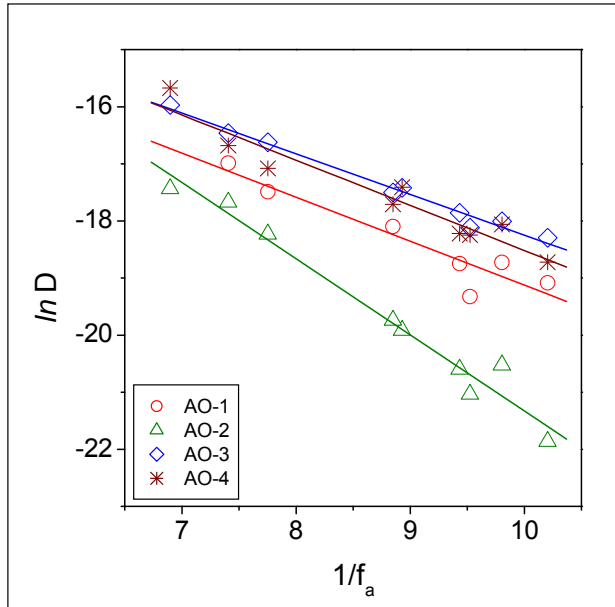


4.20. ábra Adalékok diffúzióállandójának változása a hőmérséklettel PBD-ben

Kristályos polimerekben a diffúzióállandó hőmérsékletfüggése nem írható le minden esetben Arrhenius egyenlettel, mert a kristallitok egy része gyakran megolvad a kísérleti hőmérséklettartományban, és megváltozik a kismolekulájú anyag diffúziójára rendelkezésre álló amorf fázis aránya. Különböző molekulatömegű és alakú antioxidánsok LDPE-1, LDPE-1/MDPE-1 és EVA-9 polimerekben mért diffúzióállandója, valamint a rendszer jellemzői közötti összefüggés leírására elsőként alkalmaztuk az oldószerekre kidolgozott szabadtérfogatelméletet. A kísérleteket 45-80 °C hőmérséklettartományban koncentráció-gradiens módszerrel végeztük. Figyelembe véve azt, hogy az adalékok diffúziója az amorf fázisra korlátozódik, kísérleti úton meghatároztuk a polimerek fajlagos térfogatának és kristályosságának változását a hőmérséklettel, majd a (3.1) és (2.24) összefüggésekkel számoltuk az amorf fázis relatív fajlagos szabadtérfogatát. A szabadtérfogat-elméletnek megfelelően [(2.18) egyenlet] a diffúzióállandók logaritmusát a relatív fajlagos szabadtérfogat függvényében ábrázoltuk az alábbi kifejezés szerint:

$$D = D_0 \exp(-B_d / f_a) \quad (4.1)$$

ahol D_0 az előexponenciális tag, f_a az amorf fázis relatív fajlagos szabadtérfogata, B_d az összefüggés meredeksége.



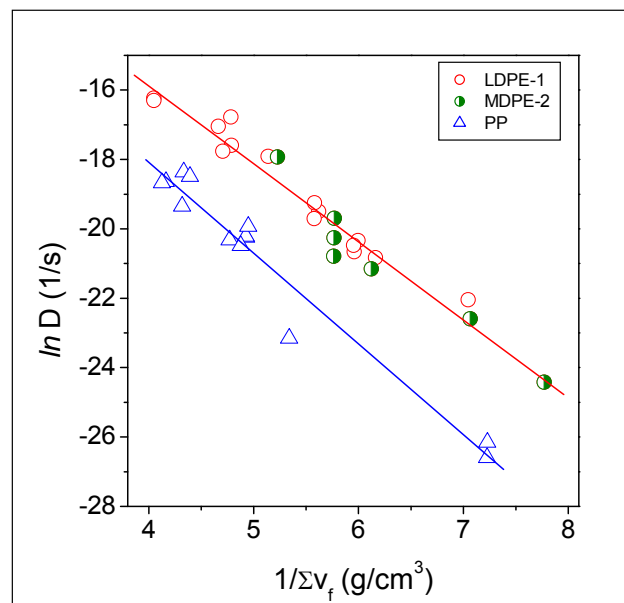
4.21. ábra Adalékok diffúzióállandójának változása etilén polimerekben az amorf fázis relatív fajlagos szabadtérfogatával

4.2.2. Polimer típusa és előélete (IX, XVI, XIX)

Polimer típusa

A polimer típusának hatását AO-2 vizsgálatával tanulmányoztuk LDPE-1, MDPE-1 és PP fóliákban 20–100 °C hőmérséklettartományban koncentráció-gradiens és abszorpciós módszerekkel. A diffúziós vizsgálatok eredményeit a szabadtérfogat-elmélet alapján értékeltük. A különböző hőmérsékleten mért diffúzióállandók logaritmusát szemlélteti a 4.22. ábra a (3.2) összefüggéssel meghatározott teljes fajlagos szabadtérfogat (Σv_f) függvényében. Lineáris összefüggés állapítható meg a két paraméter között, de az adalék diffúziójának változása az etilén polimerekben eltér a PP-ben mért értékektől. PP-ben alacsonyabb diffúzióállandók tartoznak adott fajlagos szabadtérfogathoz, mint

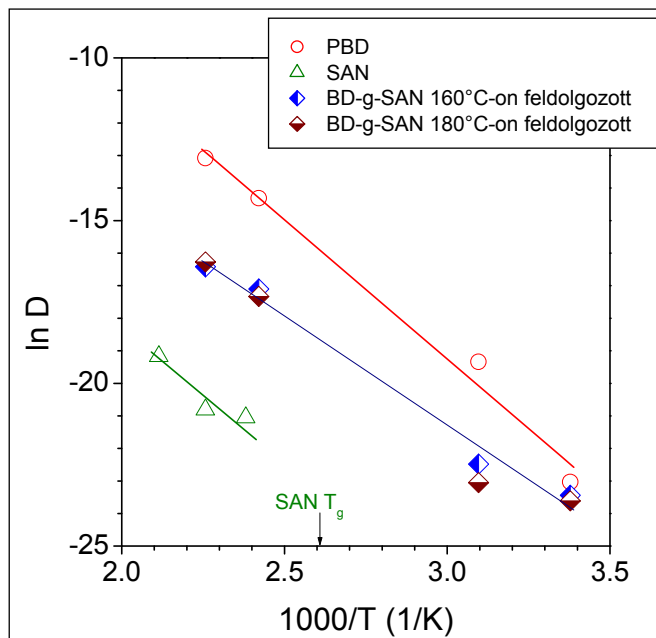
A (4.1) egyenlettel lineáris összefüggéseket nyertünk, melyek paramétereit az etilén polimer típusa nem, az adalék típusa azonban jelentősen befolyásolja. Amint a 4.21. ábrán látható, az LDPE-1, LDPE-1/MDPE-1 és EVA-9 polimerekben mért diffúzióállandók egy egyenesre esnek, de a különböző antioxidánsok diffúzióállandója és annak változása a polimer relatív fajlagos szabadtérfogatával eltérő. A kísérleti eredmények alapján azt a következtetést vontuk le, hogy a szabadtérfogat-elmélet nemcsak oldószerekre alkalmazható, hanem az adalékok diffúzióállandójának hőmérsékletfüggésére is érvényes. Későbbi munkájukban Lazare és Billingham [195] is arra a következtetésre jutottak, hogy az adalékok diffúzióállandójára különböző polimerekben tapasztalt eltérés csak a szabadtérfogat-elmélettel értelmezhető.



4.22. ábra Összefüggés AO-2 diffúzióállandója és a rendszer teljes fajlagos szabadtérfogata között polietilénben és polipropilénben

a polietilén mintákban, és a $\Sigma v_f - \ln D$ összefüggés meredeksége is nagyobb. Ez az eredmény összhangban áll a szakirodalommal, amely szerint a metil oldalcsoport csökkenti a diffúzió sebességét és növeli az aktiválási energiát [2], ami a főlánc flexibilitásának csökkenésére vezethető vissza [96,111,135].

A szakirodalomban nem található adat az adalékok diffúziójára heterogén polimer rendszerekben. A butadién–sztirol–akrilnitril ojtott kopolimer jellegzetesen heterogén polimer, amelyben a PBD diszpergált fázist kémiai kötések kapcsolják össze a SAN mátrixszal. AO-2 antioxidáns BD-g-SAN kopolimerben, PBD-ben és SAN-ban mért diffúzióállandójának a változását a 4.23. ábrán hasonlítottam össze. A kopolimert két különböző technológiai paraméterrel dolgoztuk fel keverő extrúderben (160 °C-on 30 min⁻¹ fordulatszámmal, ill. 180 °C-on 50 min⁻¹ csiga-fordulattal), mielőtt fóliákat préseltünk a kísérletekhez. A vizsgálatokat abszorpciós módszerrel végeztük. Adalékforrásként PBD-hez kevert, ill. olvadt állapotú adalékot



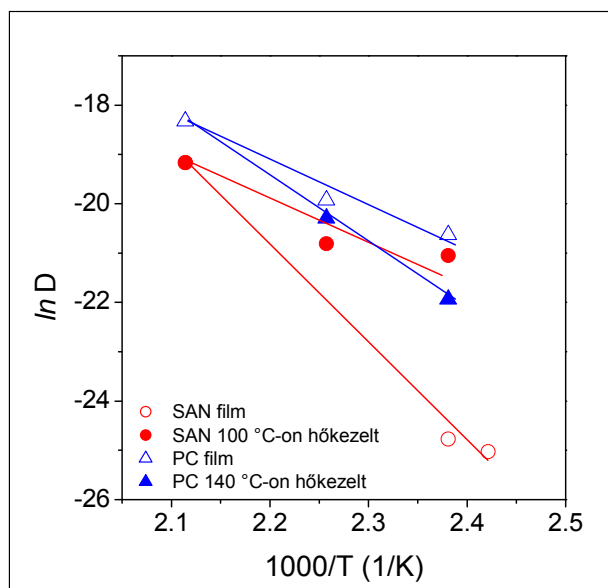
4.23. ábra Polimer típusának hatása AO-2 diffúzióállandójára

használtunk, a kísérleti hőmérséklettől függően. SAN-ban az üvegesedési hőmérséklet alatt nincs mérhető sebességű adalék diffúzió (4.1.4. fejezet), és T_g felett négy nagyságrenddel kisebb a diffúzióállandó, mint PBD-ben. A BD-g-SAN kopolimerben mért diffúzióállandók a két tiszta polimer értékei között helyezkednek el, és a mérés hibahatárán belül függetlenek az alkalmazott feldolgozási körülményektől. A diffúzió aktiválási energiája a kopolimerben kisebb, mint a tiszta polimerekben. Figyelemre méltó jellegzetessége a diffúzióállandó változásának, hogy nincs töréspont a SAN üvegesedési hőmérsékletén az $1/T - \ln D$ összefüggésben. Az eredmények alapján két feltételezést tehetünk: vagy *a)* a határfázis jellemzői kontrollálják a vizsgált adalék diffúzióját a BD-g-SAN kopolimerben, vagy *b)* a PBD fázis jellemzői a meghatározók, de a kopolimerben kisebb a PBD szabadtérfogata, mint a tiszta polimerben. Figyelembe véve az oldhatósági vizsgálatok 4.4. táblázatban bemutatott eredményeit, az előbbi hipotézis a valószínűbb. Arra következtethetünk, hogy a határfázis szabadtérfogata és a polimer szegmensnek mozgékonyasága (melyek eltérnek a tiszta polimerek jellemzőitől) határozzák meg AO-2 diffúzióállandóját a BD-g-SAN kopolimerben.

Termikus előélet

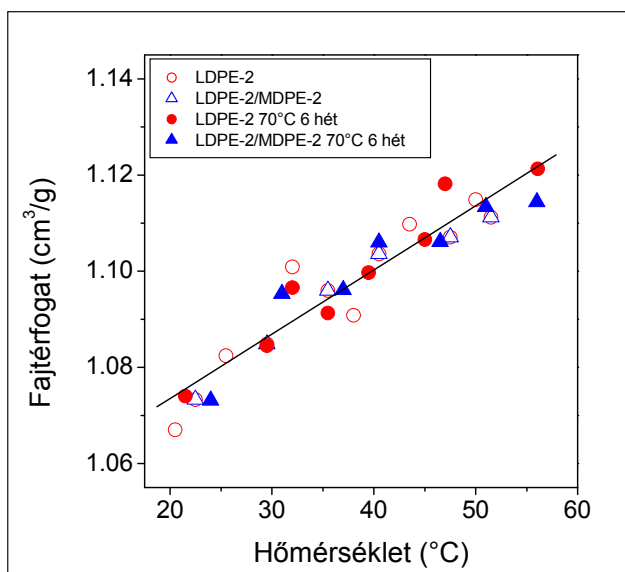
Az amorf polimerek üvegesedési átmenet alatti tárolása során bekövetkező szabadtérfogat csökkenés (fizikailag öregedés) a kismolekulák mozgékonyaságának csökkenését eredményezi. Munkánk során azt tanulmányoztuk, hogy a polimer fizikai öregedése hogyan befolyásolja az adalékok mozgékonyaságát az üvegesedési hőmérséklet felett. Az előélet hatását SAN ($T_g=110^\circ\text{C}$) és PC ($T_g=146^\circ\text{C}$) polimerekben tanulmányoztuk AO-2 antioxidáns vizsgálatával. A kísérleteket abszorpciós módszerrel végeztük, adalékforrásként az olvadt állapotú tiszta antioxidánst használtuk. Összehasonlítottuk a feldolgozási hőmérsékletről szokásos eljárással hű-

tött, valamint a T_g alatt hőkezelt polimerekben mért diffúzióállandókat. A préselt SAN lemezeket 100 °C-on, az extrudált PC lemezeket 140 °C-on tároltuk 8 óra időtartamig. Az eredmények azt mutatták, hogy a polimer fizikai öregedése nemcsak T_g alatt, hanem a felett is hatással van az adalékok diffúziójára, viszonylag széles hőmérséklettartományban. A 4.24. ábra jól szemlélteti, hogy 147 °C-on PC-ben egy, SAN-ban közel két nagyságrenddel kisebb AO-2-nek a diffúzióállandója az öregített mintában, mint a hőkezeletlen polimerekben. A hőmérséklet növelésével fokozatosan eltűnik az előélet hatása, de a diffúzióállandó csak viszonylag magas hőmérsékleten (170 °C-on) válik függetlenné az előlelettől. Ez az eredmény egyértelműen bizonyítja, hogy a vizsgált anyagok (polimer és adalék) jellemzőinek pontos meghatározása elengedhetetlen a különböző tulajdonságok közötti összefüggések megértéséhez. A diffúzióállandó a szakirodalom szerint a (2.17) WLF egyenlet segítségével megbecsülhető, de a számításakor nem indulhatunk ki a gyártó által megadott, vagy az irodalomban található anyagtulajdonságokból, mert a polimer fizikai állapota döntően befolyásolja az adalékok mozgékonyosságát.



4.24. ábra A polimer előéletének hatása AO-2 diffúzióállandójára SAN-ban és PC-

Az adalékok diffúzióállandója a kristályos polimerekben is függ a termikus előlelettől. Azt tapasztalták, hogy az adalékok diffúziója lassabb a hirtelen hűtött polietilénben [114,148] és az izotaktikus polipropilénben [120], mint a lassan hűtött PE-ben, ill. a 130 °C-on izotermikusan kristályosított iPP-ben. Lassú hűtés és hőkezelés során nő a PE kristályossága és a kristályok lamellavastagsága [215], ami alap-

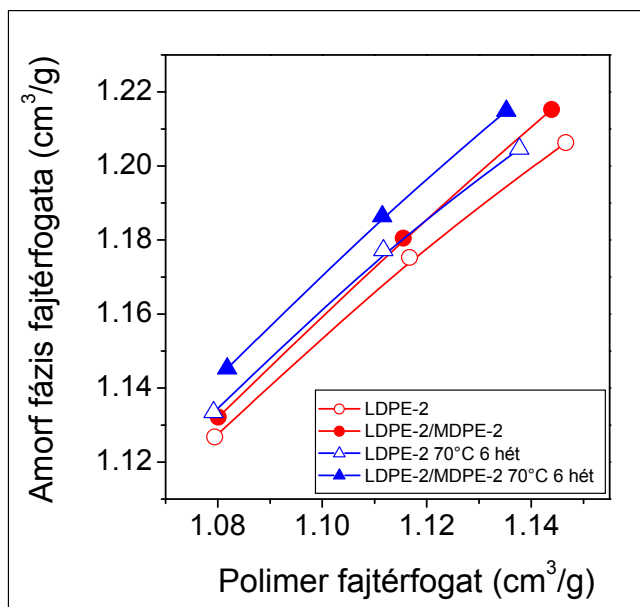


4.25. ábra Előélet hatása a polietilén fólia fajlagos térfogatának hőmérsékletfüggésére

ján fordított eredményt várnánk, mivel csökken az adalékok diffúziójára rendelkezésre álló amorf hányad. Az előélet hatásának feltárására végzett kutatásaink azonban azt bizonyították, hogy a kristályosság növekedése nem jelenti minden esetben az amorf fázis fajlagos térfogatának csökkenését. LDPE-2 és LDPE-2/MDPE-2 fóliákat 25, 50 és 70 °C-on tároltuk 6 hétig. Vizsgáltuk a polimer kristályos jellemzőinek és fajlagos térfogatának a változását a tárolás hatására. A polimerek fajlagos térfogata nem változott sem 70 °C-on, sem alacsonyabb hőmérsékleten a 6 hetes tárolás során (4.25. ábra), miközben az olvadásgörbék a kristályosságnak, és a kristályos lamellák vastagságának növekedését jelezték. A polimer fajlagos térfogatából és kristá-

lyosságából meghatározott amorf fajlagos térfogatok mindkét polimerben nőttek tárolás hatására (4.26 ábra), ami azt jelenti, hogy az adalékok diffúziójára rendelkezésre álló amorf fázisban nőtt a szabad-térfogat. Ez az eredmény magyarázatot nyújt a különböző előéletű poliolefinekben mért diffúzióállandók közötti – látszólagosan antagonisztikus – eltérésekre.

A kutatások eredményei egyértelműen bizonyították, hogy az adalékok diffúzióállandójának hőmérsékletfüggése csak szűk korlátok között írható le az Arrhenius egyenlettel. Tágabb lehetőséget biztosít a szabad-térfogat-elmélet alkalmazása, mivel a molekulák diffúzióját az adalék jellemzői, a polimer/adalék rendszer szabad-térfogata és a polimer láncok szegmensmozgékonyossága egyaránt befolyásolják. Ahhoz, hogy mennyiségi összefüggést állíthassunk fel a különböző paraméterek között, pontosan ismernünk kell a vizsgált anyagok jellemzőit, illetve azok változását a diffúziós folyamat során.



4.26. ábra Amorf fázis fajlagos térfogatának változása polietilénben 70 °C-on végzett hőkezelés hatására

4.2.3. Adalékforrás típusa és előélete (I,III)

Amint a 4.1.1. fejezetben részletesen ismertettem, a polimerhez alkalmazott adalékok többsége polimorf anyag, ezért a kísérletileg meghatározott oldhatósági értéket jelentősen befolyásolja az alkalmazott adalékforrás típusa és előélete. Kutatásaink során elemeztük, hogy a diffúzióállandók milyen mértékben függenek ezektől a paraméterektől. AO-1 és AO-3 diffúzióállandóját koncentráció-gradiens módszerrel vizsgáltuk etilén polimerekben a 4.1.1. fejezetben leírt különböző típusú és előéletű adalékforrásokkal. AO-1 antioxidáns LDPE-1 polimerben mért diffúzióállandó értékeit a 4.8. táblázatban mutatom be. Megállapítható, hogy az adalék üvegesedési átmenete alatt a diffúzióállandók jelentősen változnak az adalékforrás típusával. 45 °C-on a legnagyobb diffúzióállandó értéket a kevert adalékforrással mértük. Az eltérés azzal magyarázható, hogy ezen a hőmérsékleten az üveges állapotú adalék megolvadása lényegesen lassabb, mint a molekulák diffúziója a polimerben. A 80 °C-on meghatározott diffúzióállandók kö-

4.8. táblázat

Adalékforrás típusának és előéletének hatása AO-1 adalék diffúzióállandójára LDPE-1-ben

Hőmérséklet (°C)	Adalékforrás*	$D \cdot 10^9$ (cm²/s)
45	Kristályos	0
45	Üveges	0,1
45	Kevert	7,1
80	Kristályos	23,0
80	Üveges	13,4
80	Kevert	22,8
		59,6

* Definíció a 4.1.1. fejezetben

zotti eltérés nem haladja meg a mérés hibahatárát, amit az adalék olvadási sebességének növekedésével magyarázhatunk.

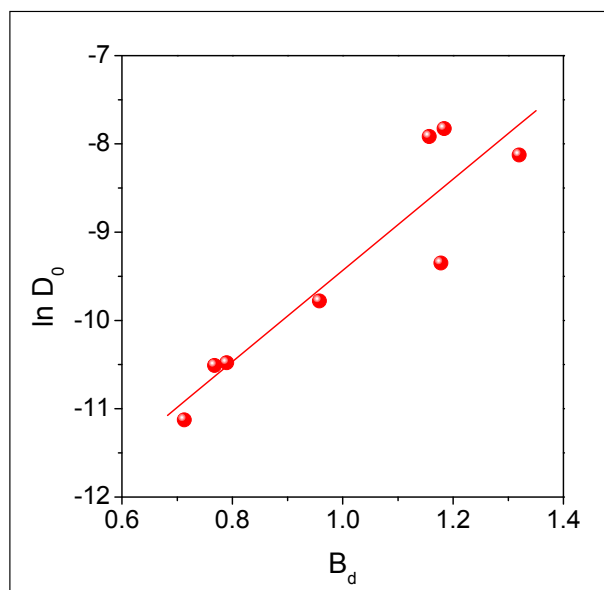
AO-3 szintén jellegzetesen polimorf adalék. 55 °C-on a polimerbe diffundáló anyag mennyisége jelentősen változott az adalékforrás termikus előéletével, ahogy a 4.5. ábra szemlélteti. A 80 °C-on tárolt adalékforrásból lényegesen kevesebb molekula diffundált az adalékmentes fólia kötegbe, mint a tárolatlan préselt lemezből, és a tárolási idő növekedésével csökkent a diffundáló molekulák száma. A három különböző előéletű adalékforrással mért koncentrációprofilból levezetett diffúzióállandók azonban a mérés hibahatárán belül azonosnak tekinthetők, ami azt jelenti, hogy a molekulák olvadásának sebessége az adalékforrásban nagyobb volt, mint a diffúzióállandójuk a polimerben.

Ezekből az eredményekből azt a következtetést vonhatjuk le, hogy a kísérletileg meghatározott diffúzióállandók lényegesen kevésbé függenek az adalékforrás típusától és előéletétől, mint az oldhatóságok. Jelentősebb eltéréseket akkor tapasztalunk, ha az adalék olvadási sebessége kisebb az adalékforrásban, mint a diffúzióállandója a vizsgált polimerben.

4.2.4. Adalék típusa (IV-VII,IX,XIII,XVI,XIX)

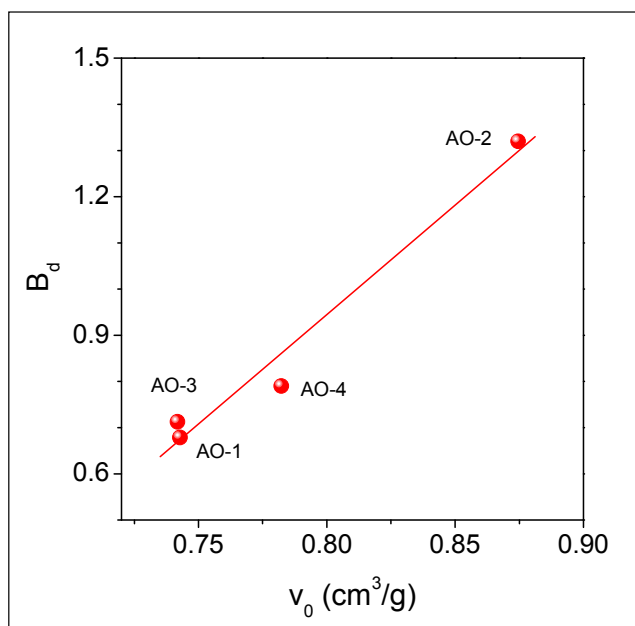
Az adalék típusának a hatását a diffúzióállandóra poliolefinekben (LDPE-1, LDPE-1/MDPE-1, EVA-9, PP) és amorf polimerekben (PBD, SAN-1, PC) tanulmányoztuk különböző típusú (eltérő molekulatömegű, kémiai szerkezetű és alakú) adalékok széles hőmérséklettartományban végzett vizsgálatával.

A 4.21. ábrán bemutattam, hogy a (4.1) egyenlet jól alkalmazható a diffúzióállandó hőmérsékletfüggésének leírására, azonban az egyes adalékokra a D_0 és B_d értékek eltérnek. Munkánk során azt a molekulajellemzőt kerestük, amellyel a különböző kémiai felépítésű és alakú adalékok viselkedése összefügg. Első lépésben összehasonlítottuk a mért D_0 és B_d értékeket néhány adalékra (AO-1, AO-2, AO-3, AO-4, TS-1, PS-3, EA, OA), amelyeket etilén polimerekben (LDPE-1, LDPE-1/MDPE-1, EVA-9) határoztunk meg koncentráció-gradiens módszerrel. Megállapítottuk, hogy $\ln D_0$ lineárisan nő B_d -vel (4.27. ábra), ami megfelel a hatványtörvénynek, és azt jelenti, hogy a két tényezőt azonos paraméterek befolyásolják. Ez az eredmény ellentmond annak a feltételezésnek [121], hogy a (2.18) egyenletben az előexponenciális tényezőt kizárólag a diffundáló molekula jellemzői, míg az exponenciális kitevőjét a diffundáló molekula mérete és a molekuláris szabadterefogat együttesen határozzák meg.



4.27. ábra Összefüggés az adalékok etilén polimerekben mért diffúzióállandóját leíró (4.1) egyenlet paraméterei között

A továbbiakban azt tanulmányoztuk, hogy a B_d kitevőt az adalék melyik molekuláris paramétere határozza meg. Az irodalommal egyezően nem találtunk összefüggést sem a molekula-



4.28. ábra Összefüggés az adalékok 0 K-re extrapolált fajlagos térfogata és a (4.1) egyenlet exponenciális kitevője között

tartományban végezzük. Különböző típusú adalékok abszorpciós vizsgálatával az alábbi összefüggést határoztuk meg a diffundáló adalék fajlagos térfogata (v_{ad}), a rendszer teljes fajlagos szabadtérfogata (Σv_f) és a diffúzióállandó (D) között:

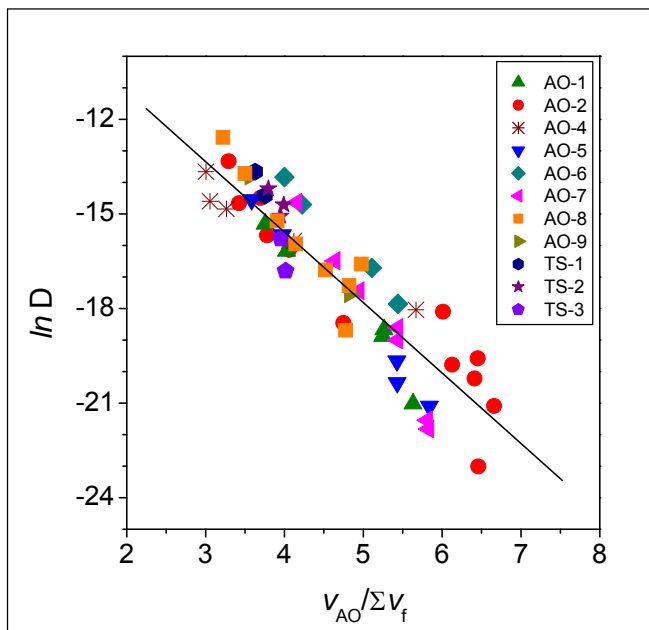
$$D = D_0 \exp\left(-\frac{Av_{ad}}{\Sigma v_f}\right) \quad (4.2)$$

ahol D_0 és A paraméterek függetlenek az adalék típusától, értéküket a polimer szegmensmozgékonyága határozza meg.

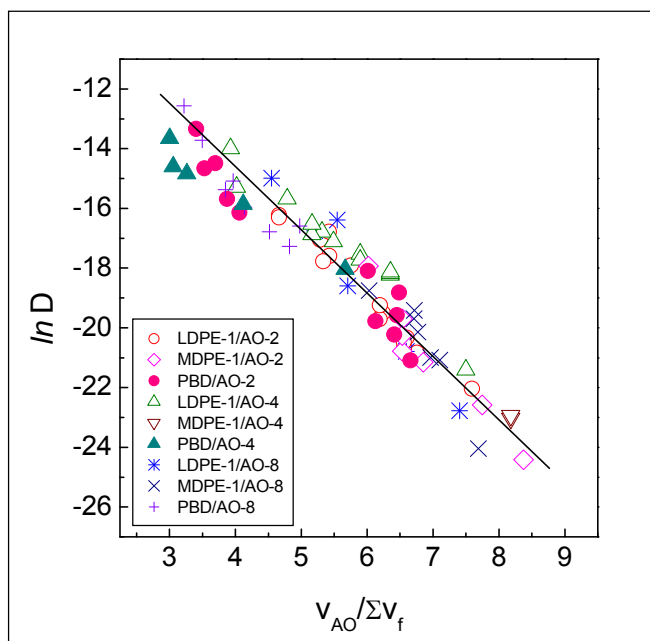
A 4.29. ábrán tizenegy adalék PBD-ben mért diffúzióállandó értékeit ábrázoltam a (4.2) összefüggésnek megfelelően. Az ábra alapján megállapítható, hogy a különböző méretű és alakú adalékok értékei – beleértve az erősen asszociálódó típusokat is (AO-6, AO-7, AO-9) – egy egyenesre esnek. Az összefüggés figyelembe veszi, hogy a molekulatömeg növekedésével csökken a diffúzióra rendelkezésre álló szabadtérfogat, de a molekula alakjának változásával eltérően változik a fajlagos térfogat és annak hőmérsékletfüggé-

tömeggel, sem a móltérfogattal, mint-hogy a kísérletbe bevont adalékok alakja széles határok között változik, a gömbszerűtől (AO-1) a hosszú lineáris (TS-1) szerkezetig. Kísérletileg meghatároztuk négy adalék (AO-1...AO-4) fajlagos térfogatának változását a hőmérséklettel, és összefüggést állapítottunk meg a fajlagos térfogat és B_d értéke között. A vizsgált négy – szignifikánsan eltérő molekulatömegű és alakú – adalék 0 K-ra extrapolált fajlagos térfogatának növekedésével B_d lineárisan nő, amint a 4.28. ábra szemlélteti.

A további munka során kiterjesztettük a vizsgálatba bevont anyagok (adalék és polimer) körét. A PBD amorf, enyhén térhálós szerkezete lehetővé tette, hogy a kísérleteket egyszerű rendszerben, széles hőmérséklet-



4.29. ábra Adalékok diffúzióállandójának változása a hőmérséklettel PBD-ben a (4.2) egyenlet szerinti ábrázolásban



4.30. ábra Adalékok diffúzióállandójának változása a hőmérséklettel PBD-ben és polietilénben a (4.2) egyenlet szerinti ábrázolásban

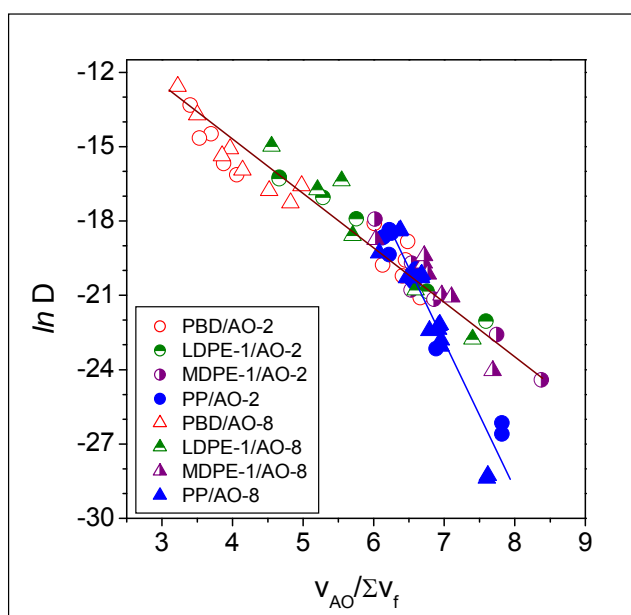
nő, mint a gömbszerű anyagoké, így nagyobb szabad térfogatot visz magával a polimerbe. A rendszer teljes szabadtérfogatának eltérő változásával magyarázható a diffúzióállandók sorrendjének megfordulása magasabb hőmérsékleteken.

D_0 és A értékét a polimer szerkezete határozza meg. PBD-ben $D_0 = 1,77 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$ és $A = 2,28$ értékeket mértünk az illesztett paraméterekre, melyek érvényesek a különböző típusú polietilénre is. Ezt a 4.30. ábra bizonyítja, ahol három különböző adalék (AO-2, AO-4, AO-8) diffúzióállandójának változását mutatom be PBD-ben, LDPE-1-ben és MDPE-1-ben. A paraméterek egyezése azzal függ össze, hogy mindhárom polimer hasonló lineáris szénhidrogén láncokból épül fel, és azt jelzi, hogy a PBD láncába beépült kettőskötések nem változtatják meg lényegesen a szegmensmozgékonytságot az üvegesedési hőmérséklet felett. Ez az eredmény ellentmond Auerbach és munkatársai [138] megállapításának, hogy a főláncba beépült telítetlen csoportok növelik az adalékok diffúziósebségét.

Eltérést tapasztaltunk azonban PP-ben a PBD-ben és a polietilének-

se. A diffúziós folyamat során fokozatosan megváltozik a rendszer szabadtérfogata, a migráló adalék molekula saját szabadtérfogatával növeli a polimer szabadtérfogatát. A polimer kristályok részleges megolvadásával nemcsak a szabadtérfogat nő, hanem az amorf hányad aránya is.

A leírtakat jól szemléltetik a 4.20. és 4.21. ábrák bemutatott összefüggések. A hosszú lineáris láncsal rendelkező AO-2 molekula diffúzióállandója alacsony hőmérsékleteken (nagy $1/f_a$ értékeknél) lényegesen kisebb, mint a hasonló molekulatömegű AO-7 és a gömbszerű AO-3 molekuláé, vagy a lényegesen nagyobb molekulatömegű AO-1 adaléké. A különbséget a molekulák fajlagos térfogata közötti eltérés okozza (Melléklet M2 táblázat). A hőmérséklet növekedésével az AO-2 molekula fajlagos térfogata meredekebben



4.31. ábra AO-2 és AO-8 adalékok diffúzióállandójának változása poliolefinekben

ben mért értékekhez viszonyítva. PP-ben lényegesen nagyobb A (5,86) és D_0 ($7,79 \cdot 10^7 \text{ cm}^2/\text{s}$) értékeket mértünk, amit az okoz, hogy a hőmérséklet csökkenésével ($v_{AO}/\Sigma v_F$ növekedésével) a diffúzióállandó meredekebben csökken (4.31. ábra). Ez annak tulajdonítható, hogy a metil csoportok csökkentik a polimer lánc flexibilitását [2]. A szegmensmozgékonyosság csökkenésével a lyukképződés valószínűsége is csökken.

4.2.5. Összefoglalás

Az adalékok diffúzióállandóját befolyásoló tényezők feltárására folytatott kutatásaink új tudományos eredményei az alábbiak szerint foglalhatók össze:

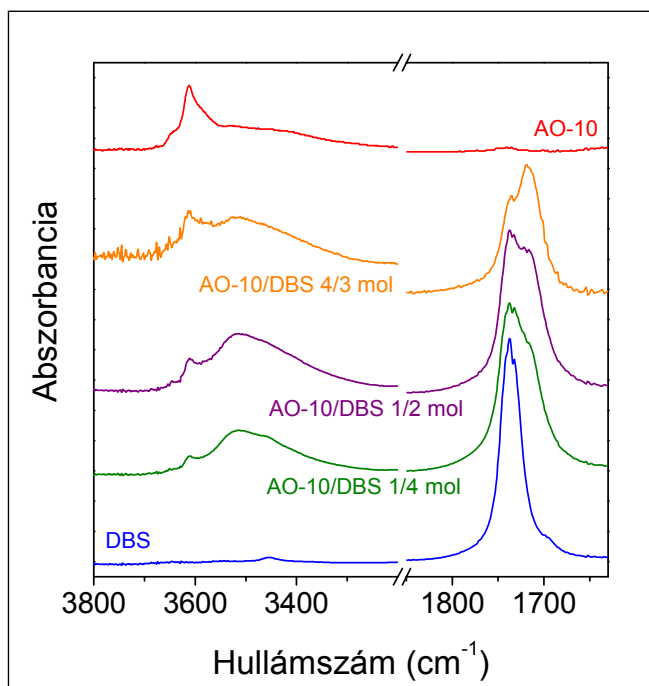
- a) Amorf polimerekben nem változik meg a diffúzióállandó hőmérsékletfüggése az adalék olvadási hőmérsékletén, ha az adalékforrásban a polimer mátrix nem csökkenti az oldott állapotú adalék mozgékonyágát.
- b) Az adalék morfológiája csak abban az esetben befolyásolja a diffúzióállandót, ha az olvadási sebessége az adalékforrásban kisebb, mint a migrációs sebessége a vizsgált polimerben.
- c) Az adalékok diffúzióállandóját jelentősen befolyásolja a polimer termikus előélete. Amorf polimerekben a tárolás hatására bekövetkező szabadterfogat csökkenés az adalékok diffúzióállandójának csökkenését eredményezi viszonylag széles hőmérséklettartományban az üvegesedési átmenet felett. Kristályos polimerek átkristályosodása a tárolás során az amorf fázis szabadterfogatainak növekedését eredményezheti, ami növeli az adalékok diffúzióállandóját.
- d) PBD diszpergált fázisú, heterogén morfológiájú BD-g-SAN kopolimerben a PBD-ben jól oldódó adalék diffúzióállandóját a kopolimer határfázisának jellemzői határozzák meg.
- e) Mennyiségi összefüggést dolgoztunk ki a diffúzióállandó és az adalék/polimer rendszer jellemzői között. Megállapítottuk, hogy a diffúzióállandót a diffundáló adalék fajlagos terfogata, a polimer/adalék rendszer teljes fajlagos szabadterfogata és a polimer szegmensmozgékonyága határozza meg. Az összefüggés figyelembe veszi, hogy
 - a diffundáló adalék molekulatömegével csökken a relatív fajlagos szabadterfogata,
 - az adalék szabadterfogata növeli a polimer szabadterfogatót,
 - a különböző adalékok fajlagos terfogatainak hőmérsékletfüggése eltérő,
 - a polimer kristályainak részleges megolvadásakor az amorf fázis arányának növekedése is növeli a teljes szabadterfogatót.

4.3. Adalékkeverékek diffúziója és oldhatósága (XI,XX)

Ha többkomponensű adalékrendszer viselkedését kívánjuk előre megbecsülni a polimerekben, nem elegendő, ha csak az egyes adalékok jellemzőiből vonunk le következtetéseket. Az adalékok között fellépő specifikus kölcsönhatások megváltoztathatják az egyes anyagok hatékonyságát, aminek negatív vagy pozitív hatása egyaránt lehetséges [161-189]. A hatékonyságot befolyásoló fizikai tényezőkkel a következő fejezetben foglalkozom részletesen. Az adalékok specifikus kölcsönhatásának az oldhatóságra és diffúziósebességre gyakorolt hatását mutatom be ebben a fejezetben.

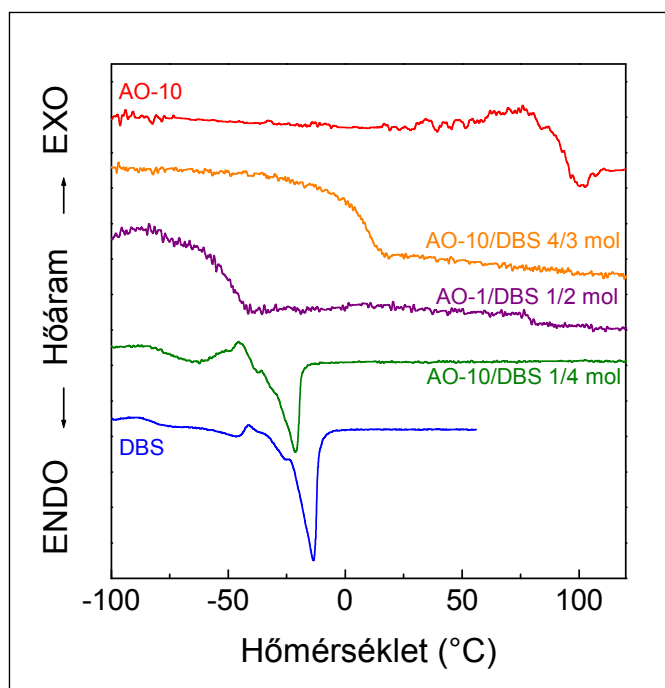
ABS polimerek gyártása során a PBD fázis stabilizálását a feldolgozást megelőzően kell biztosítani, mert a kettőskötések miatt a polimer nagyon érzékeny a degradációra. Ezért az adalékokat a BD-g-SAN kopolimer látexhez keverik emulzió formájában a SAN üvegesedési átmenete alatt (93 °C-on), mielőtt a polimert elválasztják a vizes oldattól. A művelet célja, hogy a stabilizátorok szelektíven a védeni kívánt PBD fázisba diffundáljanak, és minél kevesebb adalék oldódjon a SAN fázisban. A stabilizálásra alkalmazott fenolos antioxidáns (AO-10) olvadáspontja viszonylag magas (88 °C), míg a tioészter szekunder antioxidáns (TS-2) alacsonyabb hőmérsékleten (67 °C) olvad. Kutatásaink során AO-10 és TS-2 antioxidánsok, valamint különböző arányú keverékek jellemzőit, migrációs tulajdonságait és hatékonyságát tanulmányoztuk a gyakorlatban alkalmazott körülmények között lejátszódó folyamatok megismerésére. Az elméleti összefüggések feltárásához kiterjesztettük a munkát AO-10/DBS keverékek vizsgálatára is. A dibutil-szebacát alacsony hőmérsékleten (-14 °C) olvad meg, a tioészterhez hasonlóan két észter csoporttal rendelkezik, de a molekulatömege kevesebb, mint a fele a tioészterének. A komponensek arányának függvényében elemeztük a kétkomponensű adalékkeverékek migrációját PBD és SAN-2 polimerekben 93 °C-on, majd összehasonlítottuk a tiszta adalékok viselkedésével. A kísérleteket abszorpciós módszerrel végeztük, és a teljes adalékfelvételt gravimetriás módszerrel mértük. A polimerbe migrált adalékkeverék összetételének meghatározásához etanolos extrakciót végeztünk, majd HPLC-vel vizsgáltuk AO-10 koncentrációját. TS-2 és DBS lineáris észterek koncentrációját a teljes adalékfelvétel és AO-10 koncentrációjának különbségéből számoltuk.

Az adalékok közötti kölcsönhatást infravörös spektroszkópiával és DSC-vel vizsgáltuk azt követően, hogy a komponenseket összekevertük, a magasabb hőmérsékleten olvadó anyag olvadási hőmérséklete felett megolvasztottuk, majd szobahőmérsékletre hűtöttük. A keverékek jellemzőit összehasonlítottuk az azonos termikus előéletű tiszta adalékok tulajdonságaival. A vizsgálatok eredményei azt mutatták, hogy a részben gátolt fenol típusú AO-10 antioxidáns specifikus kölcsönhatásba lép mindkét vizsgált észter molekulával, ami a primer antioxidáns OH elnyelésének, valamint az észter C=O rezgési sávjának kiszélesedését



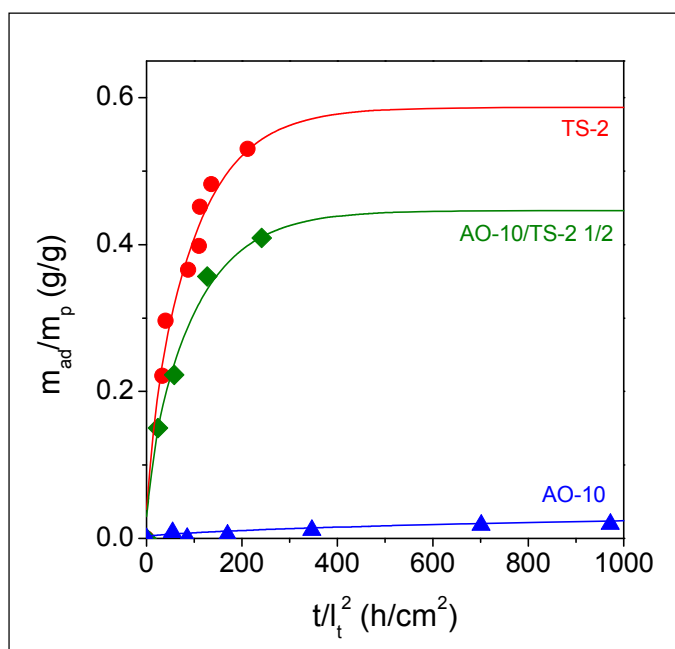
4.32. ábra AO-10 és DBS keverékek infravörös spektrumainak változása az összetétellel

és alacsonyabb hullámszámra tolódását eredményezi az IR spektrumon. Ez azt jelzi, hogy a primer antioxidáns OH csoportja az észter C=O csoportjával asszociálódik. A 4.32. ábra különböző komponensarányú AO-10/DBS keverékek IR spektrumait szemlélteti. Az IR spektrumok módosulásával párhuzamosan megváltoznak az adalékkeverékek komponenseinek termikus jellemzői is. Az olvadákból üveges állapotban megdermedő AO-10 adalék üvegesedési átmenete alacsonyabb hőmérsékletre tolódik, és egy bizonyos észter koncentráció felett eltűnik a termogramból (4.33. ábra). Adott összetételi arányoknál a komponensek egy közös üvegesedési átmenetet adnak. Az ehhez tartozó komponensarány függ a kölcsönhatás erősségétől. Az IR spektrumok és a termogramok összehasonlításával arra következtethetünk, hogy AO-10 kölcsönhatása a kisebb molekulatömegű DBS-el erősebb, mint a hosszú alifás láncú TS-2 molekulával.



4.33. ábra AO-10 és DBS keverékek olvadásgörbéinek változása az összetétellel

AO-10 és TS-2 adalékok, valamint 1/2 mólarányú keverékük migrációját abszorpciós módszerrel vizsgáltuk 93 °C-on PBD-ben. Adalékforrásként a tiszta antioxidánsokat, ill. a keveréket használtuk. A polimer kezdeti tömegére (m_p) vonatkoztatott adalékfelvétel (m_{ad}) értékeit a 4.34. ábra szemlélteti t/l_t^2 függvényében. A folyamatos görbék a (2.34) egyenlettel illesztett értékeket mutatják. A számolt diffúzióállandókat és oldhatóságokat a 4.9. táblázat mutatja a tiszta komponensekre. Megállapíthatjuk, hogy a tioészter diffúzióállandója és oldhatósága megközelítőleg egy nagyságrenddel nagyobb PBD-ben 93 °C-on, mint AO-10-é, ami a fenolos antioxidáns magas átmeneti hőmérsékletével magyarázható. Az 1/2 arányú adalékkeverékből lényegesen több anyag diffundált a polimerbe, mint a tiszta AO-10-ből, de kevesebb, mint az észterből. A polimerbe migrált adalékkeverék összetételének elemzésével meghatároztuk az egyes komponensek diffúzióállandóját és oldhatóságát. A 4.9.



4.34. ábra Adalékok diffúziója PBD-be 93 °C-on

táblázatban bemutatott értékek alapján megállapítható, hogy az adalékok specifikus kölcsönhatása eredményeként egy nagyságrenddel megnőtt AO-10 diffúzióállandója, és több mint kétszeresére nőtt a polimerbe migrált mennyisége. TS-2 diffúzióállandója nem változott, de csökkent az adalékfelvételi görbéből extrapolált egyensúlyi koncentrációja. A két adalék közel azonos diffúzióállandója azt jelzi, hogy a molekulák többsége specifikus kölcsönhatással összekapcsolt egységként migrált a keverékből a polimerbe. Figyelembe véve a két adalék hasonló molekulatömegét, az extrapolált egyensúlyi koncentrációk azt jelzik, hogy egy AO-10 molekulát két észter molekula kísér. A fenolos antioxidáns három részlegesen gátolt OH csoportja lehetővé teszi, hogy mindkét észter hidrogén-híd kötéssel kapcsolódjon.

4.9. táblázat

Az adalékok asszociációjának hatása a transzport jellemzőkre PBD-ben 93 °C-on

Adalékforrás	AO-10		TS-2	
	D (cm ² /s)	S (m%)	D (cm ² /s)	S (m%)
AO-10	1,22 · 10 ⁻⁸	6,0		
TS-2			2,86 · 10 ⁻⁷	58,1
AO-10/TS-2 1/2	2,08 · 10 ⁻⁷	14,6	3,02 · 10 ⁻⁷	30,2

A bemutatott kísérleti eredményekből megállapíthatjuk, hogy AO-10 és TS-2 molekulák asszociációja az észternek csak az oldhatóságát csökkenti, a diffúzióállandóját nem változtatja meg, míg a fenolszármazék mindkét értékét növeli. Figyelembe véve a diffúzióállandót meghatározó paramétereket (4.2 egyenlet), arra következtethetünk, hogy a tiszta észterhez viszonyítva az észter/fenol/észter molekula-asszociátum fajlagos térfogatának növekedésével közel azonos arányban nő az adalékok által a polimerbe bevitt fajlagos szabadterfogat. Az egyensúlyi oldhatóság elméletnek megfelelően az oldhatóságot az adalék olvadási hőmérséklete (T_m), olvadáshője (ΔH) és móltérfogata, továbbá a polimer/adalék kölcsönhatás erőssége határozza meg. A molekulák asszociációjával megváltoznak ezek a paraméterek. A temogramok változása azt jelzi, hogy a tioészter oldhatóságának csökkenése elsősorban a móltérfogat növekedésének és a polimer/adalék kölcsönhatási erő megváltozásának az eredménye, míg a fenolszármazék oldhatóságának növekedését a termikus jellemzők (T_m és ΔH) jelentős módosulása eredményezi.

Az észterek típusa, az adalékok aránya, továbbá a polimerek jellemzői közötti különbségek hatásának elemzésére AO-10, TS-2 és DBS adalékok, valamint kétkomponensű keverékek migrációját tanulmányoztuk PBD-ben és SAN-2-ben abszorpciós módszerrel 93 °C-on, különböző kísérleti időket alkalmazva. Adalékforrásként a tiszta adalékokat, ill. különböző arányú keverékeiket használtuk. A keverékekből a polimerbe migrált adalékok mennyiségét komponensenként meghatároztuk, az eredményeket a 4.10. táblázatban foglaltam össze.

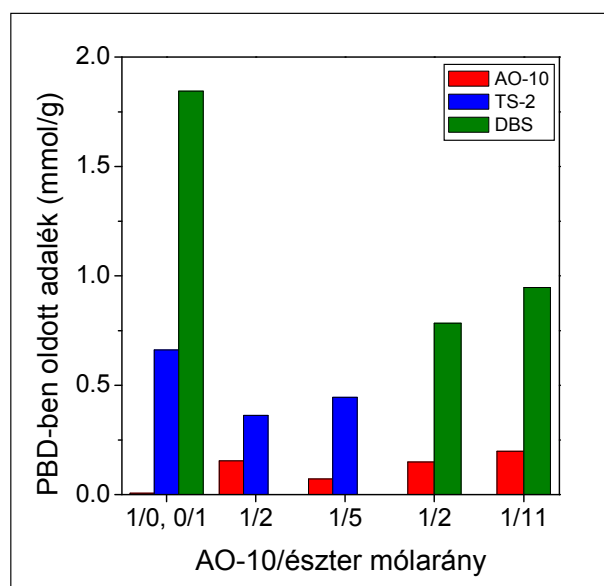
A PBD-ben végzett kísérletek eredményei a várakozásnak megfelelően azt mutatták, hogy az alkalmazott vizsgálati körülmények mellett nő a polimerbe migrált adalékmennyiség a kísérleti idővel. A tiszta adalékokból két nagyságrenddel nagyobb mennyiségű TS-2 és DBS diffundált a polimerbe, mint AO-10-ből. A PBD-ben 30 min kísérleti idő után meghatározott adalékmennyiségeket a 4.35. ábra szemlélteti mmol adalék/g polimer koncentráció egységekben. Mint látható, több DBS migrált a polimerbe, mint TS-2, úgy a tiszta adalék olvadékból, mint a keverékekből. Az adalékkeverékek esetén azonban kisebb a két észter koncentrációja közötti különbség, mint a tiszta adalékoknál.

4.10. táblázat

Adalékok abszorpciós módszerrel mért migrációja PBD és SAN-2 polimerekbe 93 °C-on

Adalék			Polimer típus	Kísérleti idő (min)	Polimer által felvett adalék (m%)	
Típus		Mólarány			Ad.1	Ad.2
Ad. 1	Ad.2					
AO-10	-	1/0	PBD	30	0,5	-
-	TS-2	0/1	PBD	30	-	45,1
AO-10	TS-2	1/2	PBD	5	3,7	11,3
				10	6,3	16,0
				30	10,9	24,8
				60	12,6	28,3
AO-10	TS-2	1/5	PBD	5	2,1	13,5
				30	5,1	30,4
-	DBS	0/1	PBD	30	-	58,0
AO-10	DBS	1/2	PBD	5	4,5	16,8
				30	10,6	24,7
AO-10	DBS	1/11	PBD	5	2,8	21,9
				30	14,0	29,8
AO-10	-	1/0	SAN-2	1080	< 0,1	-
-	TS-2	0/1	SAN-2	1080	-	0,3
AO-10	TS-2	1/2	SAN-2	30	0	< 0,1
				360	0	0,3
-	DBS	0/1	SAN-2	360	-	28,3
AO-10	DBS	1/1	SAN-2	360	0	< 0,1
AO-10	DBS	1/2	SAN-2	30	0	0,3
				360	0	4,0

AO-10 migrációs sebességét mindkét észter növelte. Az 1/2 keverékből 30 min alatt a PBD-be migrált adalékok aránya megfelel az adalékforrás összetételének. Magasabb észter/fenol arányoknál a polimerbe beoldódott észter koncentrációja nő, míg AO-10 mennyisége függ a társ-komponenstől. AO-10/TS-2 rendszereknél kevesebb fenolos vegyület diffundált a polimerbe az 1/5 arányú keverékből, mint az 1/2 arányúból. Ezzel szemben AO-10/DBS rendszereknél az észter arányának növelésével tovább nőtt a polimerbe beoldódó AO-10 mennyisége. A két rendszer viselkedése közötti eltérés az észterek móltérfogata és az adalékok kölcsönhatásának erőssége közötti különbséggel magyarázható. AO-10 és DBS asszociációs energiája nagyobb, mint az AO-10/TS-2 adalékpáré. Ennek eredménye, hogy az



4.35. ábra PBD-be 93 °C-on 30 min alatt beoldódó adalékmennyiség az adalékforrás összetételének függvényében

előbbinél független a PBD-be migrált észter/fenol arány a kiindulási keverék összetételétől: 1 mol AO-10 antioxidánst 5 mol DBS kísér. AO-10/TS-2 keverékeknél azonban a polimerbe migrált adalékok aránya változik a kiindulási összetétellel; az észter relatív mennyiségének növekedésével nő a PBD-ben meghatározott aránya is: $1/2 \rightarrow 1/2,3$, ill. $1/5 \rightarrow 1/6,2$. Ez azt jelzi, hogy a szekunder kötéssel összekapcsolt egységek mellett az észter molekulák egyenként is diffundálnak a polimerbe.

Az adalékok SAN-ban mért mozgékonyágát összehasonlítva megállapíthatjuk, hogy 93 °C-on AO-10 nem tud a polimerbe diffundálni az adalék molekulák és a polimer szegmensek igen kis mozgékonyága miatt. TS-2 migrációja erősen korlátozott (18h 0,3 m%), míg DBS-ből viszonylag nagy mennyiség (6h 28,3 m%) oldódik a SAN-ban, amit részben a polimer/adalék kölcsönhatás erőssége, részben az adalék molekulák mérete közötti különbség magyaráz. Az adalékok közötti specifikus kölcsönhatás eredményeként AO-10 jelentősen lecsökkenti mindkét észter migrációjának sebességét a keverékből a SAN-ba, de teljesen nem akadályozza meg a diffúziós folyamatot. Ez az eredmény szintén azt támasztja alá, hogy mindkét észter asszociált és nem asszociált formában egyaránt részt vesz a transzport folyamatban.

Összefoglalva a kísérletek eredményeit megállapíthatjuk, hogy az adalékok asszociációja megváltoztatja a komponensek mobilitását. A specifikus kölcsönhatással összekapcsolt molekulák transzport jellemzői függenek a kölcsönhatásban résztvevő molekulák méretétől, a funkciós csoportok számától és a kölcsönhatás erősségétől. A polimerbe migrált adalékok arányából arra következtethetünk, hogy a bruttó migrációsebességet az asszociált és a kölcsönhatásba nem lépő molekulák mozgékonyága és oldhatósága együttesen befolyásolja.

4.4. Fizikai tényezők szerepe az adalékok hatékonyságában

Az adalékok hatékonyságával foglalkozó szakirodalom elsősorban a kémiai szerkezet, a feldolgozás és alkalmazás során lejátszódó kémiai reakciók, valamint a képződő átalakulási termékek típusát és hatását tárgyalja [pl.: 216-219]. A kutatások és a mindennapi tapasztalatok azonban azt bizonyították, hogy az adalékok hatékonyságát a kémiai aktivitás mellett számos más tényező is befolyásolja. Néhány munka rámutatott arra, hogy fontos szerepet játszik az adalékok oldhatósága és mozgékonyága a polimerben [pl.: 2-4], továbbá az adalékok közötti specifikus kölcsönhatás is [183-187]. Ezeknek a tényezőknek a hatása jelenleg előre nem jósolható meg, mivel nincs átfogó elmélet a fizikai és kémiai paraméterek, valamint a hatékonyság közötti összefüggés leírására. A többkomponensű adalékrendszerek esetén gyakran megfigyelhető szinergikus vagy antagonisztikus hatást a szakirodalomban különböző okokra vezetnek vissza: kémiai [pl.: 163] vagy fizikai [pl.: 168] kölcsönhatásokra. A kérdés elméleti és gyakorlati jelentősége miatt, az utóbbi években egyre nagyobb hangsúlyt kap kutatásainkban az adalékrendszerek tanulmányozása. Ebben a fejezetben a munka során eddig megszerzett ismereteink bemutatásával bizonyítom, hogy a funkciós csoportok aktivitásával egyenrangú szerepe van a fizikai tényezőknek (oldhatóság, mozgékonyág, specifikus kölcsönhatás) az adalékok hatékonyságában.

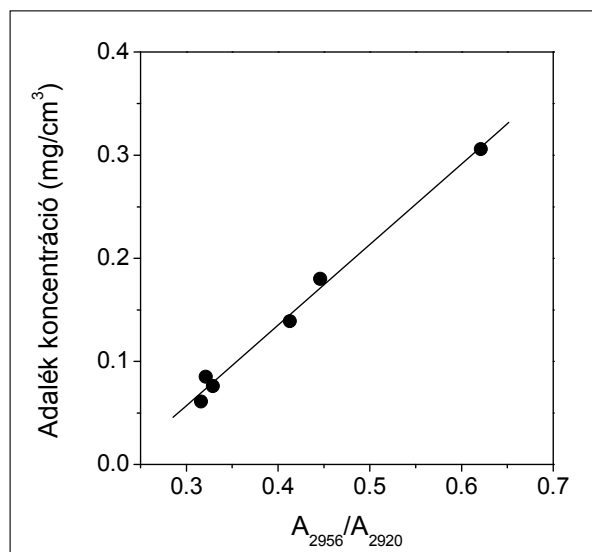
4.4.1. Adalékok hatékonyságát befolyásoló tényezők polimerekben

4.4.1.1. Páramentesítő adalékok hatékonyságát meghatározó tényezők (VIII,XV)

Élelmiszer csomagolóanyagok és mezőgazdasági fóliák esetén – esztétikai okokból, ill. a növényekre csepegő víz káros hatásának elkerülésére – szükséges, hogy a fólia felületén kondenzálódó pára egyenletes filmréteget képezzen, ne cseppek formájában csapódjon ki. A pára-kicsapódás szabályozására különböző polialkoholoknak (szorbitok, glicerin, stb.) hosszúláncú savakkal (zsírsavak, sztearinsav, stb.) képzett részleges észtereit keverik a polimerhez.

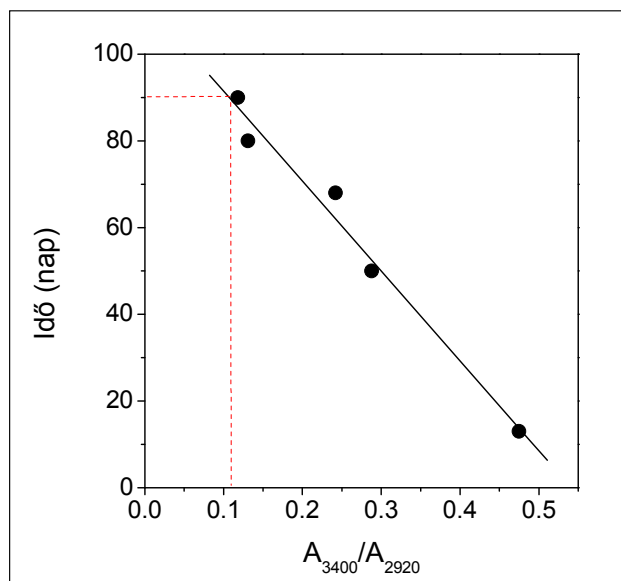
Hat különböző kereskedelmi szorbit észter (3.1. táblázat AF-1...AF-6 adalékok) kémiai szerkezete és páramentesítő hatékonysága közötti összefüggést tanulmányoztuk. Az adalékokat a szénhidrogén lánc hosszúsága és a hidroxil csoportok száma alapján jellemeztük. IR spektroszkópiával meghatároztuk a metil (2956 cm^{-1}) és a hidroxil (3400 cm^{-1}) csoportoknak a metilén csoportra (2920 cm^{-1}) vonatkoztatott rezgésintenzitását. Bár a vizsgált adalékok OH elnyelése nő a szénhidrogén lánc hosszának csökkenésével, nincs szoros összefüggés a két paraméter között.

Az adalékok kémiai szerkezete és migrációs tulajdonságai közötti összefüggések feltárására a gyakorlatban alkalmazott háromrétegű PE/EVA/PE fóliákat modelleztük. 2,5 m% szorbit észtert kevertünk EVA-hoz 150 °C -on keverő extrúderben, majd a granulátumból 130 °C -on 0,5 mm vastag lemezt préseltünk. Az adaléktartal-



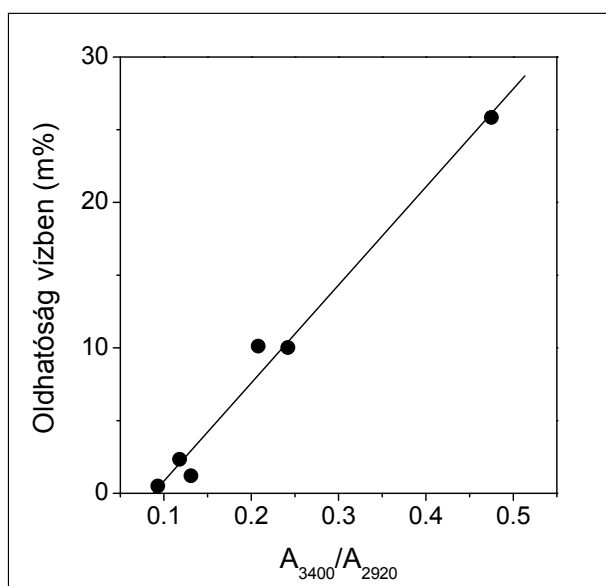
4.36. ábra EVA mátrixból 25 °C -on 3 hónap alatt LDPE fóliába átvándorolt szorbit észterek koncentrációja az adalék relatív metil csoport koncentrációja függvényében

mű EVA lemezt két adalékmentes LDPE fólia közé helyeztük, és a rendszert 2 N/cm^2 nyomással összenyomtuk a rétegek tapadásának biztosítására. Az adalékok diffúzióját az EVA rétegből az LDPE fóliába 25 ± 3 és 50 ± 1 °C-on tanulmányoztuk. A mennyiségi analízishez IR spektroszkópiát alkalmaztunk. Az eredményekből megállapítottuk, hogy a migráció sebességét elsősorban a hőmérséklet és az alifás lánc hossza határozza meg. A hőmérséklet növelésével és a lineáris lánc hosszának csökkenésével nő a migrációs sebesség. Szemléltetésként a 4.36. ábrán az LDPE fóliába 25 °C-on 3 hónap alatt átvándorolt szorbit észter molekulák koncentrációját mutatom be az észter lánc hosszúságával fordítottan arányos relatív metil csoport intenzitások függvényében. A két paraméter között szoros – egyenes arányú – lineáris összefüggés áll fenn.



4.37. ábra Összefüggés a szorbit észterek relatív OH koncentrációja és a teljes hatékonyság kialakulásához szükséges idő között

Az adalékok kémiai szerkezete és hatékonysága közötti összefüggések tanulmányozására a 2,5 m% adaléktartalmú EVA lemezt gyenge igénybevétel (100 °C, 1 min) mellett összepréseltük adalékmentes LDPE fóliával. Forró köd vizsgálattal, periodikus igénybevétellel mértük a hatékonyságot, amit azzal az idővel (t_{eff}) jellemeztünk, amikor az LDPE réteg felületén kicsapódó pára összefüggő filmréteggé alakult. Ennél a kísérletnél két folyamat határozza meg együttesen a hatékonyságot. Először az adaléknak az EVA rétegből az LDPE fóliába kell migrálni és elérni annak külső felületét, majd ott ki kell fejteni hatását. Amint a 4.36. ábra mutatja, a mozgékonyságot az észter lánc hossza határozza meg. A 4.37. ábrán bemutatott összefüggés viszont azt jelzi, hogy az adalék lánchosszúsága mellett kiemelt szerepe van a relatív OH tartalomnak a hatékonyságban. A relatív hidroxil koncentráció növekedésével lineárisan csökken a hatékonyság kialakulásához szükséges idő. Meghatározható egy kritikus relatív OH tartalom is, amely alatt az adalék 90 nap alatt nem éri el a teljes hatékonyságot.



4.38. ábra Összefüggés a szorbit észterek relatív OH koncentrációja és 25 °C-on mért vízdoldhatósága között

További kérdés a hatékonyság tartóssága. A polimer fólia felületére migrált adalékot a kicsapódó pára leoldhatja. Ezért a hatékonyság tartóssága szempontjából fontos szerepe van az adalékok vízdoldhatóságának. t_{eff} -hez hasonlóan szoros

összefüggés állapítható meg a vizsgált szorbit észterek vízdoldhatósága és relatív OH koncentrációja között (4.38. ábra). Ez azt jelenti, hogy a legjobb hatékonyságú adalék oldódik vízben a legnagyobb mértékben, azaz a teljes hatékonyság kialakulásához szükséges idő csökkenését a hatékonyság tartóssági idejének csökkenése kíséri, az adalékvesztés következményeként.

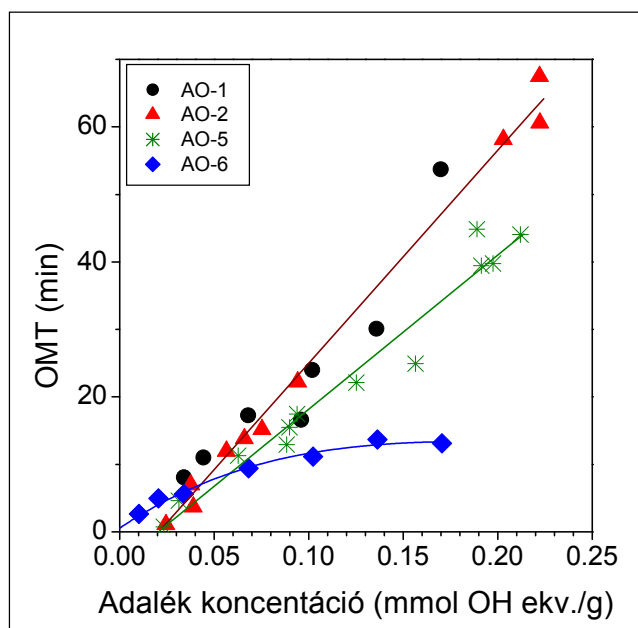
A bemutatott eredmények jól szemléltetik a kémiai és fizikai tényezők együttes szerepét az adalékok hatékonyságában. Az alkalmazástechnikai feladatok csak ezek együttes ismerete alapján oldhatók meg. A jelen példában felvetett probléma megoldására olyan összetett adalékrendszert választhatunk, amely egy kis lánc hosszúságú és nagy relatív OH koncentrációjú részleges észtert tartalmaz a hatékonyság gyors kialakulásához, továbbá egy nagyobb lánc hosszúságú és kisebb relatív OH tartalmú részleges észtert, ami biztosítja a tartós páramentesítő hatékonyságot.

4.4.1.2. Adalék molekulák önasszociációjának hatása a polimer stabilitására (X,XIV)

A gátolt fenolok termooxidatív stabilizáló-képességét az adalék kémiai szerkezete, elsődlegesen az OH csoportok száma határozza meg, azaz a polimerhez kevert adalék mól ekvivalens OH koncentrációja. Kutatásaink azt bizonyították, hogy a funkciós csoportok koncentrációja csak egy az összes tényező között, a hatékonyságban jelentős szerepet játszik az OH csoport hidrogén atomjának hozzáférhetősége is. Négy különböző észter típusú gátolt fenol termooxidatív stabilizáló-képességét hasonlítottuk össze PBD-ben. A négy adalék közül három (AO-1, AO-2, AO-5) teljesen gátolt fenol (az OH csoport mellett orto helyzetben mindkét oldalon *t*-butil csoport helyezkedik el), a negyedik (AO-6) félig gátolt fenol (az OH csoport mellett orto helyzetben egy *t*-butil és egy metil csoport található).

Az adalékok magas hőmérsékletű termooxidatív stabilizáló-képességét 190 °C-on oxigén áramban vizsgáltuk DSC-vel, az antioxidáns koncentrációjának függvényében. A hatékonyságot az oxidáció maximális sebességéhez tartozó idővel (OMT) jellemeztük. Tekintettel arra, hogy a vizsgált antioxidánsokban az OH csoportok száma eltérő, a hatékonyságot a mmol OH ekv./g polimer egységekben kifejezett koncentrációk függvényében hasonlítottuk össze. A 4.39. ábra alapján az alábbi következtetéseket vonhatjuk le:

- A teljesen gátolt fenolok (AO-1, AO-2 és AO-5) esetén létezik egy kritikus koncentráció (c_{kr}), amely alatt az antioxidánsnak nincs stabilizáló hatása. A vizsgált három fenolos észterre ez azonos érték: $c_{kr}=0,02$ mmol OH ekv./g PBD. A félig gátolt fenolnál (AO-6) nincs alsó kritikus koncentráció, a stabilizátor kis koncentrációknál is hatékony.
- A teljesen gátolt fenolok közül AO-1 és AO-2 hatékonysága megegyezik, míg AO-5-é ennél valamivel alacsonyabb.
- A teljesen gátolt fenolok esetén az OMT lineárisan nő az adalék kon-

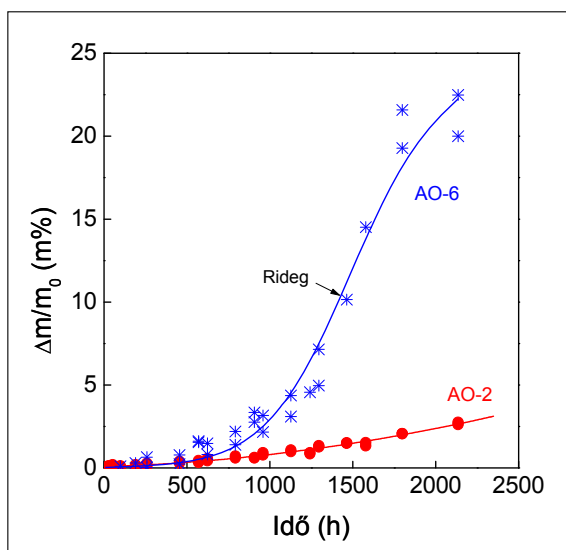


4.39. ábra Összefüggés a primer antioxidánsok koncentrációja és termooxidatív stabilizáló hatékonysága között PBD-ben 190 °C-on

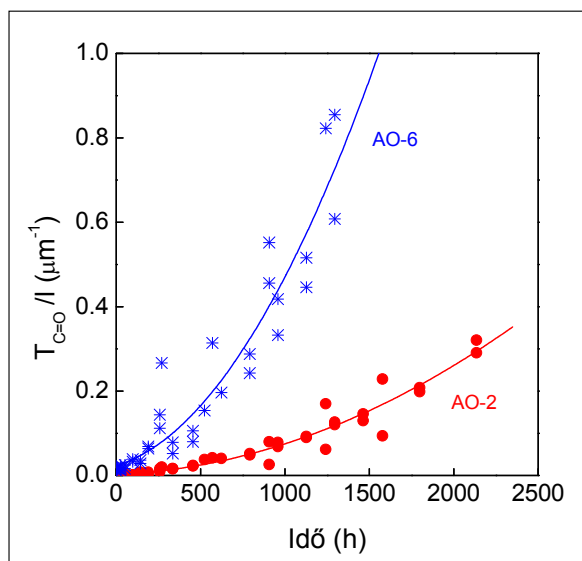
centrációjával, míg a félig gátolt fenol stabilizáló hatékonysága telítési görbe szerint változik, és viszonylag alacsony OMT értéknél maximumot ér el a polimer termooxidatív stabilitása.

AO-6-éhoz hasonló az AO-10 antioxidáns magas hőmérsékletű termooxidatív stabilizáló hatékonyságának koncentrációfüggése. Ezeknek az adalékoknak a viselkedése a fenolos OH könnyű hozzáférhetőségével magyarázható, ami lehetővé teszi, hogy az OH csoportok már kis koncentrációknál aktívan részt vegyenek a stabilizálási reakciókban. Ugyanezen ok miatt azonban nagyobb koncentrációknál az antioxidáns molekulák specifikus kölcsönhatásba lépnek egymással (4.15. ábra), ami a kémiai reakciókban résztvevő aktív OH csoportok számának csökkenését és korlátozott stabilizáló hatékonyságot eredményez.

Míg a magas hőmérsékletű vizsgálatokkal a feldolgozási körülmények közötti hatékonyságot tudjuk modellezni, az alkalmazási körülmények közötti hatékonyságra gyorsított öregítési vizsgálatokkal tudunk következtetni. A teljesen és részben gátolt fenolok viselkedésének összehasonlítására 2 m% AO-2 (0,038 mmol OH ekv./g polimer), ill. 2 m% AO-6 (0,068 mmol OH ekv./g polimer) antioxidánsal stabilizált PBD gyorsított öregedését vizsgáltuk 100 °C-on légcirkulációs szárítószekrényben. Infravörös spektroszkópiával követtük a polimerbe beépülő karbonil csoport koncentrációját (4.40. ábra; $T_{C=O}/l$: a mintavastagságra vonatkoztatott integrált abszorpció), valamint gravimetriásan meghatároztuk a tömegváltozást (4.41. ábra; $\Delta m/m_0$: a minta kezdeti tömegére vonatkoztatott tömegváltozás) a kísérleti idő függvényében. A kiválasztott koncentráció alacsonyabb, mint az adalékok oldhatósága, és ennél a mennyiségnél AO-6 hatékonyabb magas hőmérsékleten ($OMT_{190^\circ C} = 9,4$ min), mint AO-2 ($OMT_{190^\circ C} = 5,3$ min).



4.41. ábra Stabilizátorok hatása a PBD tömegváltozására 100 °C-on. Adalékmennyiség: 2 m%



4.40. ábra Stabilizátorok hatása a PBD FT-IR spektroszkópiával vizsgált oxidációjára 100 °C-on. Adalékmennyiség: 2 m%

A gyorsított öregítési kísérletek azt mutatták, hogy a polimer alkalmazási hőmérsékletén még kiemeltebb szerepe van a stabilizátor molekulák aktív csoportjai közötti specifikus kölcsönhatásoknak, mint magas hőmérsékleten. A két adalékra 190 °C-on megállapított hatékonysági sorrend megfordul 100 °C-on: AO-2 lényegesen hosszabb ideig gátolja a polimer oxidáció-

ját, mint az asszociálódó AO-6. Mind a polimer oxidációja, mind az azt kísérő tömegnövekedés, továbbá a térhálósodásra vezető reakciók is sokkal gyorsabbak az AO-6-tal stabilizált PBD-ben, mint az AO-2 tartalmú rendszerben. Míg az előbbi 1500 h öregítés után ridegké válik, az utóbbi 2000 h után is csak kismértékben oxidálódik.

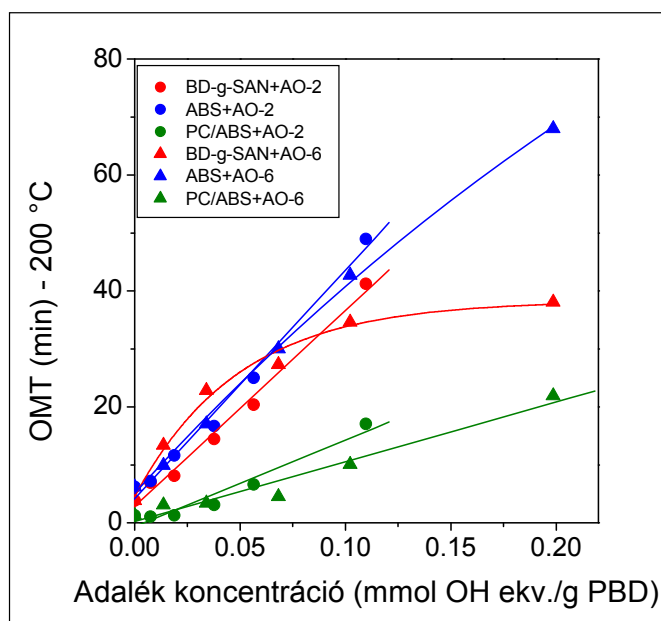
Összefoglalva megállapíthatjuk, hogy a fenolos antioxidánsok OH csoportjának gátoltsága fontos szerepet játszik a hatékonyságban, mert befolyásolja az adalék molekulák reakcióképességét, valamint a másodlagos kötések kialakulásának lehetőségét. Az adalékok közötti specifikus kölcsönhatás erőssége hőmérsékletfüggő, ezért az asszociálódó stabilizátor molekulák relatív hatékonysága csökken a hőmérséklet csökkenésével.

4.4.2. Adalékok hatékonyságát befolyásoló tényezők heterogén polimer rendszerekben

Az adalék molekulák önasszociációjának hatását heterogén polimer rendszerekben a nem asszociálódó teljesen gátolt fenol típusú AO-2 antioxidáns, és az asszociálódó félig gátolt típusú AO-6 stabilizáló hatékonyságának összehasonlításával tanulmányoztuk. A kísérleteket magas hőmérsékletű és gyorsított öregítési vizsgálatokkal végeztük BD-g-SAN kopolimerben, ABS (40 m% BD-g-SAN + 60 m% SAN-2) és PC/ABS (60 m% PC + 18 m% BD-g-SAN + 22 m% SAN-2) keverékekben.

A magas hőmérsékletű stabilizáló hatékonyság tanulmányozására az adalékokat különböző mennyiségben kevertük a polimerekhez. Mivel AO-2 antioxidánsban egy, AO-6-ban két OH csoport van, a koncentrációt mmol OH ekvivalens értékekben határoztuk meg. Az adalékkoncentrációt a kopolimer és a polimer keverékek PBD tartalmára vonatkoztattuk, mert az elasztomer fázis a legérzékenyebb a degradációra, és ennek a fázisnak a stabilitása határozza meg a teljes rendszer stabilitását. A keverést gyúrókamrában végeztük 50 min⁻¹ fordulatszámmal, 5 min keverési időt alkalmazva, BD-g-SAN és ABS esetén 180 °C-on, PC/ABS keveréknél 200 °C-on. A hatékonyságot 200 °C-on vizsgáltuk DSC-vel oxigén áramban, és az OMT értékekkel jellemeztük. Az eredményeket a 4.42. ábra szemlélteti. Eltérően a PBD-ben mért termooxidatív stabilitástól, a kopolimerben és a polimer keverékekben nem mértünk kritikus koncentrációt AO-2 hatékonyságára, ami azzal magyarázható, hogy a BD-g-SAN kopolimer alap stabilizátor rendszert tartalmazott. A nem adalékkolt rendszerek is rendelkeztek rövid idejű termooxidatív stabilitással.

BD-g-SAN kopolimerben az OMT értékek változása a stabilizátor koncentrációjával hasonló lefutású, mint a tiszta PBD-ben (vö. 4.39. ábra). ~0,08 mmol OH ekv./g PBD koncentrációig AO-6 hatékonyabb, mint AO-2, de nagyobb koncentrációknál megfordul a sorrend, mivel az OMT lineárisan nő AO-2 koncentrációjával, míg AO-6-ra nem-lineáris az összefüggés, és 0,1 mmol OH ekv./g PBD koncentráció felett már



4.42. ábra Primer antioxidánsok termooxidatív stabilizáló hatékonyságának változása a koncentráció függvényében 200 °C-on

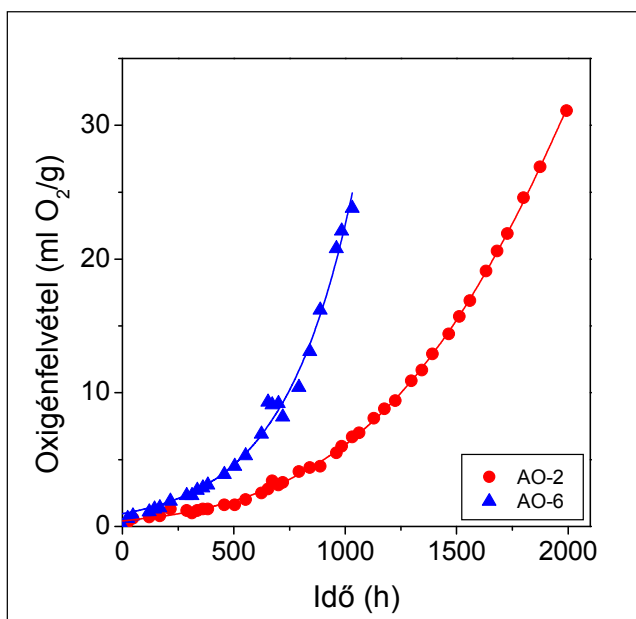
nem változik lényegesen az értéke. Figyelembe véve, hogy AO-6 oldhatósága PBD-ben alacsony, ugyanakkor SAN-nal jó az összeférhetősége (4.1.2. – 4.1.3. fejezetek), a BD-g-SAN kopolimerben magas hőmérsékleten mutatott jó hatékonysága meglepő. A PBD/SAN rendszerben végzett megoszlási vizsgálatok azt mutatták (4.5. táblázat), hogy AO-2-nek több, mint 90 %-a, AO-6-nak kevesebb, mint 10 %-a oldódik a PBD fázisban 200 °C-on. Ennek alapján lényegesen kisebb hatékonyságot vártunk AO-6-ra mind a kopolimerben, mind a polimer keverékekben. A vártnál nagyobb OMT értékekből arra következtethetünk, hogy 200 °C-on nem előfeltétel az adaléknak az elasztomer fázisban történő teljes oldódása a megfelelő termooxidatív stabilitás biztosításához. Magas hőmérsékleten a polimer láncszegmensek és az adalék molekulák elegendő mozgékonyssággal rendelkeznek ahhoz, hogy AO-6 a SAN fázisból a PBD fázisba migráljon a vizsgálat során, és biztosítsa az elasztomer stabilizálását. Az adalékkoncentráció és a hatékonyság közötti összefüggés telítési jellege ebben az esetben is a félig gátolt fenol molekulák asszociációjára vezethető vissza.

A BD-g-SAN kopolimer vizsgálatából levont következtetéseket megerősítik az ABS és PC/ABS keverékekben végzett kísérletek eredményei. Ezeknél a keverékeknél közel azonos a két antioxidáns hatékonysága ~0,07 mmol OH ekv./g PBD koncentrációig, a felett válik AO-6 kevésbé hatékonnyá, mint AO-2. Összehasonlítva az antioxidánsok hatékonyságát BD-g-SAN kopolimerben és ABS-ben, megállapíthatjuk, hogy a heterogén rendszerek fázismérete is befolyásolja a stabilitást. ABS-ben AO-2 hatékonysága a teljes vizsgált koncentrációtartományban, AO-6-é 0,07 mmol OH ekv./g PBD koncentráció felett nagyobb, mint BD-g-SAN kopolimerben. Ez az eredmény azzal magyarázható, hogy az ABS feldolgozása során nagyobb nyíróerők alakulnak ki, amelyek a PBD fázis nagyobb fokú diszpergálódását és homogénebb adalékeloszlást biztosítanak, mint a BD-g-SAN kopolimerben. A PBD fázis részecskeméretének csökkenésével nő a felület/térfogat arány, ami hatással van az antioxidáns migrációjára is.

A PC/ABS keverékben mért kisebb OMT értékek azzal magyarázhatók, hogy a keverést 20 °C-al magasabb hőmérsékleten végeztük, mint BD-g-SAN és ABS esetén. A stabilizátor nagyobb hányada fogyott el a feldolgozás során.

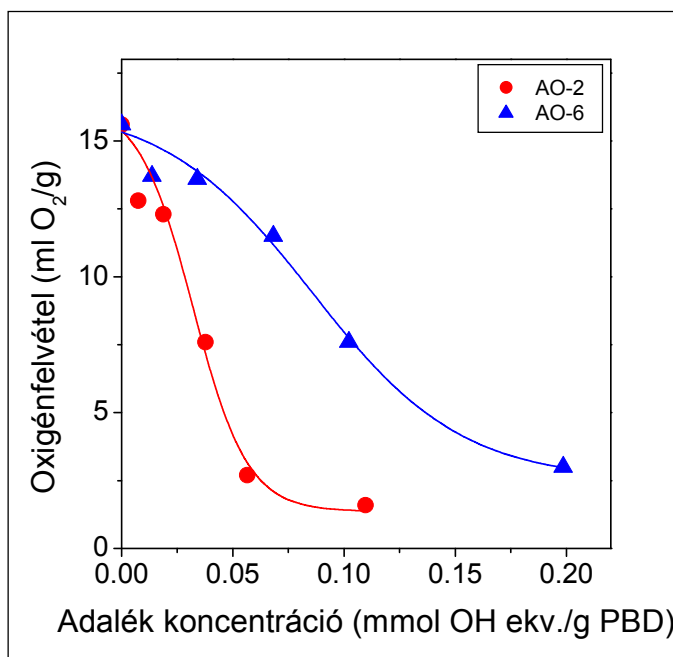
A stabilizáló hatékonyságot a mátrix polimer üvegesedési átmenete alatt oxigénfelvételi és gyorsított öregítési vizsgálatokkal tanulmányoztuk 100 °C-on. Az eredmények azt bizonyították, hogy ebben a hőmérséklettartományban a feldolgozás során kialakuló adalékmegoszlásnak döntő szerepe van a PBD fázis stabilitásában.

ABS stabilizálására 0,4 m% (0,038 mmol OH ekv./g PBD) AO-2-t, ill. 0,2 m% (0,034 mmol OH ekv./g PBD) AO-6-ot kevertünk a polimerhez keverő extrúderben 200-210 °C-on 50 min⁻¹ fordulatszámmal. 2 mm széles szalagot extrudáltunk, amit 180 °C-on lemezzé préseltünk. A két rendszert összehasonlítva, az AO-6-tal stabilizált minta



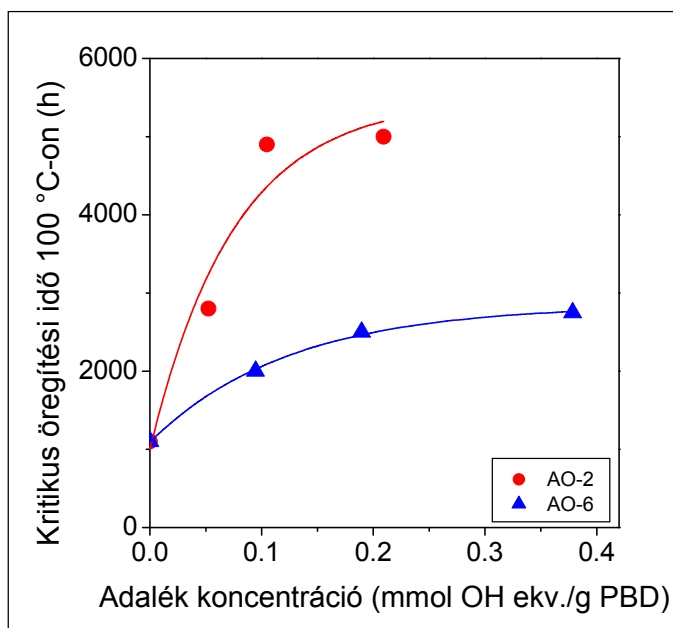
4.43. ábra Primer antioxidánsok stabilizáló hatékonysága ABS-ben 100 °C-on

termooxidatív stabilitása 200 °C-on jobb ($OMT_{200^{\circ}C}=29$ min), mint az AO-2 tartalmú polimeré ($OMT_{200^{\circ}C}=17$ min). A 4.43. ábra azt mutatja, hogy 100 °C-on az ABS oxigénfelvételi sebessége lényegesen gyorsabb AO-6 jelenlétében, mint AO-2-vel. Az eltérés azzal magyarázható, hogy míg AO-2 elsősorban a PBD fázisban, AO-6 a SAN mátrixban oldódik, és a SAN üvegesedési hőmérséklete alatt erősen korlátozott az adalék diffúziója a mátrix polimerből a diszpergált PBD fázisba. A szárítószekrényben 100 °C-on öregített minták maradék termooxidatív stabilitása is gyorsabban csökken AO-6 esetén, mint az AO-2-vel.



4.44. ábra PC/ABS keverékek maradék stabilitása 520 h 100 °C-os öregítés után az adalék-koncentráció függvényében

PC/ABS polimer keverékben a koncentráció függvényében hasonlítottuk össze a két antioxidáns hatékonyságát. Az adalékokat 200 °C-on gyúrókamrában kevertük a polimer keverékhez, majd lemezeket préseltünk, ill. fröccsöntéssel állítottunk elő próbatesteket. Oxigénfelvételi vizsgálatokat és gyorsított öregítési kísérleteket végeztünk légcirkulációs szárítószekrényben 100 °C-on. Mértük a stabilizált minták elszíneződését, ütésállóságát és szakítási jellemzőit az adalékkoncentráció és az öregítési idő függvényében. A kísérletek eredményei megerősítették a



4.45. ábra PC/ABS keverékek Izod ütőszilárdságának féltértekre csökkenése az adalékkoncentráció függvényében

kezdeti adalékmegoszlás fontos szerepét a polimer mátrix üvegesedési hőmérséklete alatti stabilitásban. Az AO-6-tal stabilizált minták oxigénfelvétele (4.44. ábra), elszíneződése és mechanikai szilárdságának csökkenése lényegesen gyorsabb volt, mint az azonos mennyiségű AO-2-vel stabilizált polimeré. Szemléltetésként a 4.45. ábra az Izod ütőszilárdság 50%-os csökkenéséhez tartozó öregítési időt szemlélteti az adalékkoncentráció függvényében.

Összefoglalva megállapíthatjuk, hogy az adalékok hatékonyságát heterogén polimer rendszerekben (kopolimerekben és polimer keverékekben) a funkciós csoportok aktivitása mellett az oldhatósági arányok, a polimer fázisszer-

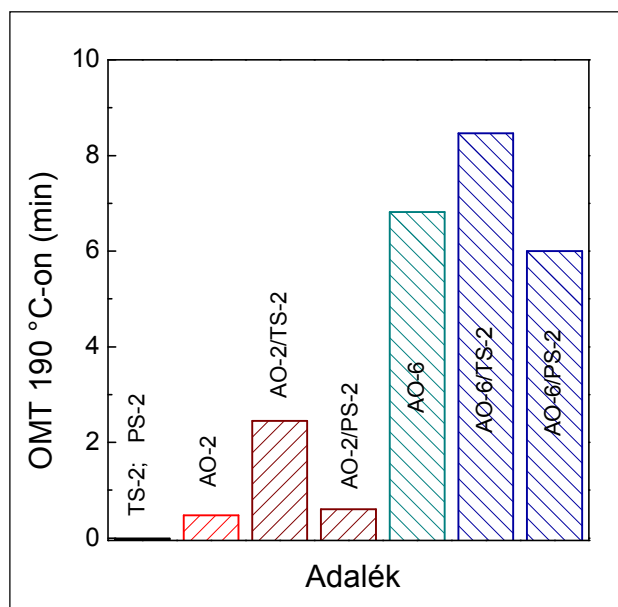
kezete és a komponensek mozgékonyasága egyaránt befolyásolják. Magas hőmérsékleten a polimer szegmensek és az adalék molekulák nagy mozgékonyasága lehetővé teszi az adalék migrációját az egyik fázisból a másikba. A diszpergált fázis szemcseméretének csökkenésével nő a határfelület aránya, ami kedvez az adalék fázisok közötti diffúziójának. A mátrix polimer üvegesedési hőmérséklete alatt (alkalmazási körülmények között) azonban erősen korlátozott az adalék mozgása a fázisok között, ezért a hatékonyság döntően a feldolgozás során kialakuló megoszlástól függ, amit az adalék oldhatósági aránya és a feldolgozási körülmények határoznak meg.

4.4.3. Adalékkeverékek hatékonyságát befolyásoló tényezők

4.4.3.1. Különböző stabilizátorok asszociációjának hatása polimerekben (XI)

A többkomponensű adalékrendszerek hatékonyságát befolyásoló tényezők feltárására különböző primer és szekunder antioxidánsok kétkomponensű keverékeit tanulmányoztuk PBD-ben. A komponensek között fellépő fizikai kölcsönhatások elemzésére egy nem asszociálódó gátolt fenolt (AO-2) és egy asszociálódó félig gátolt fenolt (AO-6) választottunk. Szekunder antioxidánsként disztearil-tiopropionátot (TS-2) és foszfonitot (PS-2) vizsgáltunk.

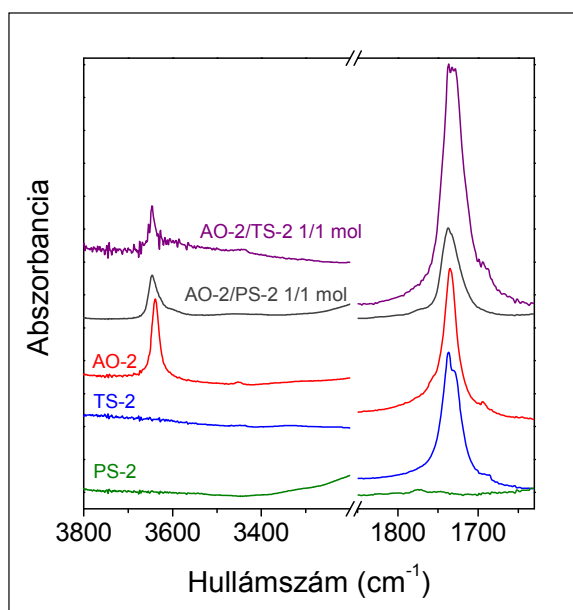
A primer és szekunder antioxidánsok 1/1 molarányú keverékét kis mennyiségű acetonban oldottuk és adalékmentes PBD látexhez kevertük 3,6 mmol/100g polimer mennyiségben. A vizet és az oldószert vákuumban elpárologtattuk, majd vizsgáltuk a polimer magas hőmérsékletű termooxidatív stabilitását, amit az OMT értékekkel jellemeztünk. Az eredményeket grafikusan mutatom be a 4.46. ábrán. A szekunder antioxidánsok önmagukban nem stabilizálják a polimert. AO-2 hatékonysága nő TS-2 jelenlétében, de nem változik PS-2 szekunder antioxidánssal. AO-6 azonos mennyiségben hatékonyabb, mint AO-2, ami az OH funkciós csoportok száma és gátoltsága közötti különbséggel magyarázható. AO-6 termooxidatív stabilizáló hatékonyságát TS-2 javítja, de PS-2 rontja.



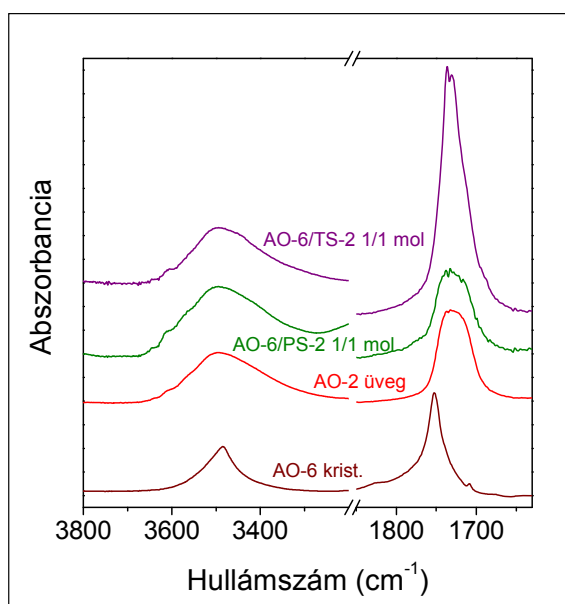
4.46. ábra Antioxidánsok hatása a PBD termooxidatív stabilitására. Adalékmenyiség komponensenként: 1,8 mmol/100g polimer

Az adalékpárok hatékonyságát befolyásoló tényezők feltárásához tanulmányoztuk a komponensek közötti kölcsönhatást. 1/1 molarányú keverékeket készítettünk, a komponensek olvadási hőmérséklete fölé melegítettük, majd hűtés után IR spektroszkópiával és termikus mérésekkel vizsgáltuk. A 4.47. - 4.50. ábrák alapján megállapíthatjuk, hogy AO-2/TS-2 és AO-6/TS-2 adalékpároknál nincs specifikus kölcsönhatás, az IR spektrumokban a komponensek spektrumai összeadódnak, és a termogramokon a komponensek átmenetei egyenként megtalálhatók. Ezek az adalékpárok szinergikus hatékonysággal rendelkeznek. PS-2 mindkét primer antioxidánssal kölcsönhatásba lép, de a hatékonyság szempontjából fontos szerepe van a kölcsönható csoportok típusának. AO-2/PS-2 rendszer esetén a szekunder antioxidáns a gátolt fenol észter csoportjával lép kölcsönhatásba. A keverék IR spektrumán változatlanul

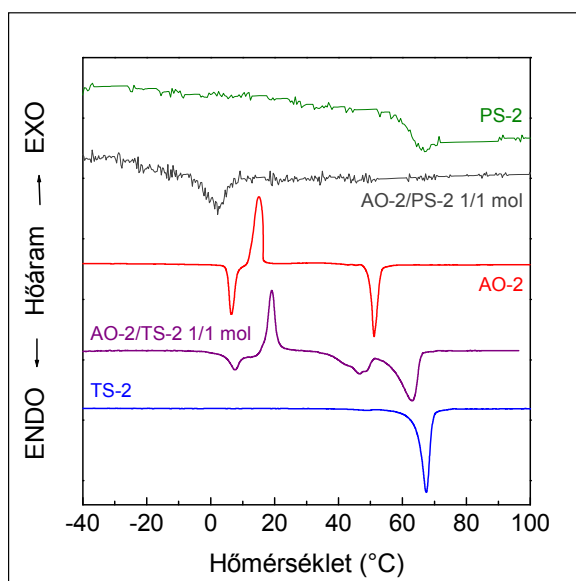
megjelenik a szabad O-H rezgési sáv 3600 cm^{-1} felett, azonban az észter csoport C=O sávja 1740 cm^{-1} -nél kiszélesedik (4.47. ábra). A termogramon eltűnik a komponensek átmenete, és $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ körül egy széles olvadási csúcs jelenik meg (4.49. ábra). Míg a komponensek szobahőmérsékleten szilárd halmazállapotúak, keverékük pasztaszerű. A fenolos antioxidáns OH csoportja megőrzi stabilizáló hatékonyságát, de a szekunder antioxidáns nem növeli a kémiai aktivitást. Az AO-6/PS-2 adalékpárnál tapasztalt antagonisztikus hatás arra vezethető vissza, hogy a szekunder antioxidáns a félig gátolt fenol könnyen hozzáférhető OH csoportjával lép kölcsönhatásba. Az IR spektrumon nem állapítható meg jelentős változás (4.48. ábra), amit az okoz, hogy az AO-6 molekulák egymással is kölcsönhatnak. A termogramok azonban jól mutatják, hogy a keverékben AO-6 átmenete magasabbra, PS-2-é alacsonyabb hőmérsékletre tolódik (4.50. ábra). Ez a keverék is pasztaszerű állapotú szobahőmérsékleten lehűtés után.



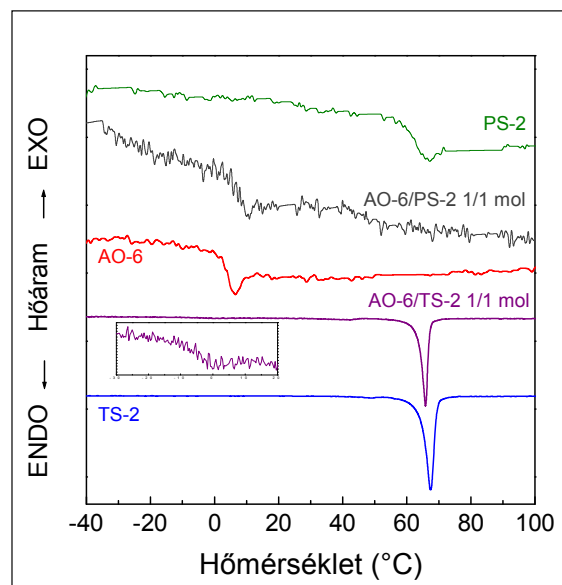
4.47. ábra Adalékok és keverékeik FT-IR spektruma



4.48. ábra Adalékok és keverékeik FT-IR spektruma



4.49. ábra Adalékok és keverékeik olvadásgörbéi

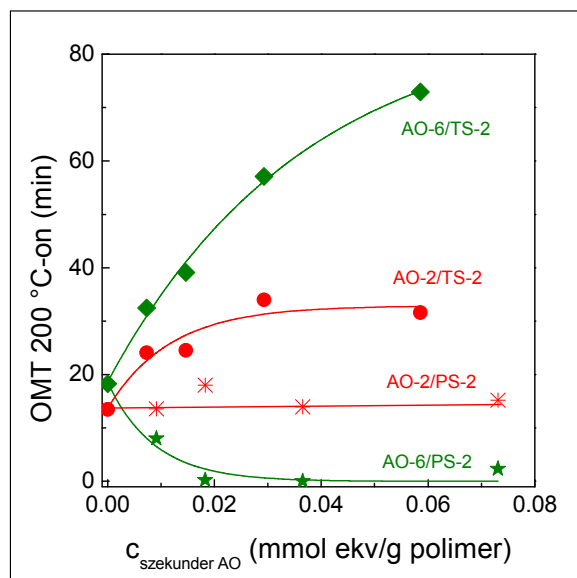


4.50. ábra Adalékok és keverékeik olvadásgörbéi

Összefoglalva az eredményeket megállapíthatjuk, hogy szinergikus stabilizáló hatás csak az egymással nem kölcsönható adalékoknál alakult ki. Az antagonisztikus hatást a kémiai aktív csoportok asszociációja okozta.

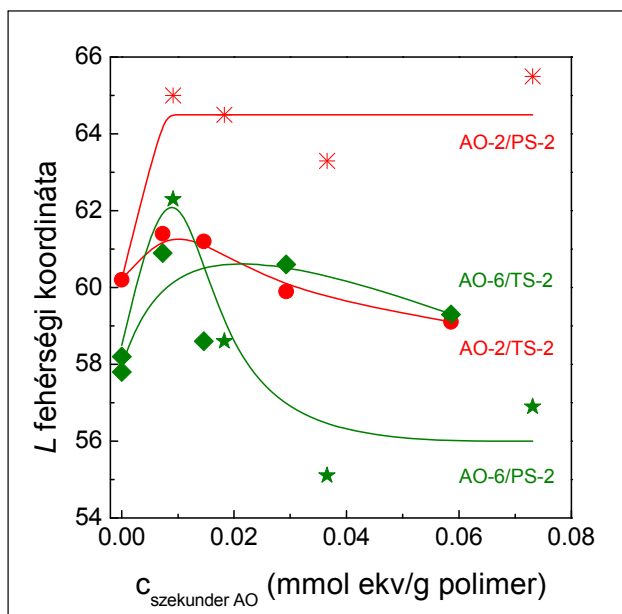
4.4.3.2. Különböző stabilizátorok asszociációjának hatása heterogén polimer rendszerekben (XI,XII)

Az előző fejezetben ismertetett adalékpárok hatékonyságát (AO-2 és AO-6 primer antioxidánsok társítása TS-2 és PS-2 szekunder antioxidánsokkal), BD-g-SAN kopolimerben tanulmányoztuk az antioxidánsok közötti asszociáció hatásának elemzésére. 0,02 mmol OH ekv./g polimer gátolt fenolt és különböző mennyiségű szekunder antioxidánsot tartalmazó adalékpárokat kevertünk a kopolimerhez Brabender gyúrókamrában 180 °C-on 50 min⁻¹ fordulattal és 5 min keverési idővel. Az adalékok hatékonyságát OMT és színmérésekkel jellemeztük. Az eredményeket a funkciószámra (kén, ill. foszfor) vonatkoztatott mmol ekv./g polimer egységekben kifejezett koncentrációk függvényében ábrázoltuk a 4.51. és 4.52. ábrán. A termooxidatív stabilizáló hatékonyságra a kopolimerben is hasonló eredményt kaptunk, mint PBD-ben. Amint a 4.51. ábrán látható, a primer antioxidánssal nem asszociálódó TS-2 tioészter növelte mindkét gátolt fenol termooxidatív stabilizáló hatékonyságát. Az OMT értékek telítési görbe szerint változnak a szekunder antioxidáns koncentrációjának függvényében. A teljesen gátolt fenol észter C=O csoportjával kölcsönhatásba lépő PS-2 foszfonit nem változtatta meg AO-2 termooxidatív stabilizáló hatékonyságát, de jelentősen rontotta a félig gátolt fenolos antioxidánsét. AO-6/PS-2 1/1 mól ekv. funkciószám aránynál a polimer teljesen elvesztette a stabilitását, amit a két antioxidáns funkciószám csoportjainak asszociációja eredményezett.



4.51. ábra BD-g-SAN kopolimer oxidatív stabilitásának változása a szekunder antioxidáns koncentrációjával. Primer antioxidáns: 0,02 mmol OH ekv./g polimer

Az adalékpárok színtabilizáló hatékonysága nem mutat azonos tendenciát a termooxidatív stabilizáló-képességgel (4.52. ábra). A fenolos antioxidánssal stabilizált polimerek elszíneződését részben a feldolgozás során képződött polimer degradációs termékeknek, részben a fenolok kinoidális átalakulási termékeinek színező hatása okozza. A vizsgált fenolos antioxidánsokkal és/vagy azok átalakulási termékeivel nem asszociálódó TS-2 tioészter lényegében nem befolyásolta a színt. A PS-2 és/vagy a reakciószármazékai a karbonil és a hidroxil csoportokkal asszociálódnak, ennek tulajdonítható a színjavító hatás. A primer antioxidáns kinoidális reakciótermékeivel kölcsönható PS-2 molekula megváltoztatja a konjugált kettőskötések elektroneloszlását, csökkenti a színező hatását. Ezzel magyarázható, hogy az AO-2/PS-2 adalékpárral stabilizált minták rendelkeztek a legjobb színnel. AO-6/PS-2 párnál is megfigyelhető az adalékok kölcsönhatásától származó színjavulás kis PS-2 tartalomnál, azonban a szekunder antioxidáns mennyiségének növelésével romlott a szín, amit a polimer degradációja okozott.

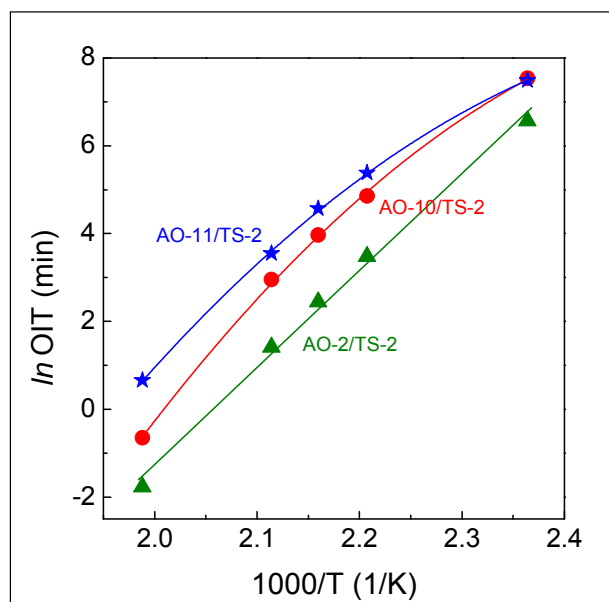


4.52. ábra BD-g-SAN kopolimer fehérégi koordináta értékének változása a szekunder antioxidáns koncentrációjával. Primer antioxidáns: 0,02 mmol OH ekv/g polimer

ben. Az adalékokat emulzió formájában kevertük a polimer látexbe, majd a stabilizált polimeret kicsaptuk, mostuk és szárítottuk. A hatékonyságot termooxidatív stabilitás vizsgálatokkal mértük különböző hőmérsékleteken, és az OIT-vel jellemeztük. A 150, 180, 190, 200 és 230 °C-on mért értékeket Arrhenius összefüggés szerint ábrázoltuk. A 4.53. ábra szemléltetesként három, azonos mennyiségű adalékpárral stabilizált polimer hatékonyságának változását mutatja a hőmérséklettel. Az adalékpárok különböző primer antioxidánsok (AO-2, AO-10 és AO-11) és TS-2 tioészter 1/2 arányú keveréki. Az ábrán bemutatott eredmények jól szemléltetik, hogy a három stabilizátor rendszernek nemcsak a hatékonysága tér el, hanem a termooxidatív stabilitás hőmérsékletfüggése is. Arrhenius ábrázolásban lineáris összefüggést csak olyan adalékpár mutat (AO-2/TS-2), amelynek a komponensei sem önmaguk között, sem a másik típusú molekulával nem asszociálnak. AO-10 és AO-11 adalékok jellegzetesen önasszociálódó anyagok, mivel fenolos OH csoportjaikat nem árnyékolja tercier butil csoport két oldalról. Infravörös spektroszkópiával meg-

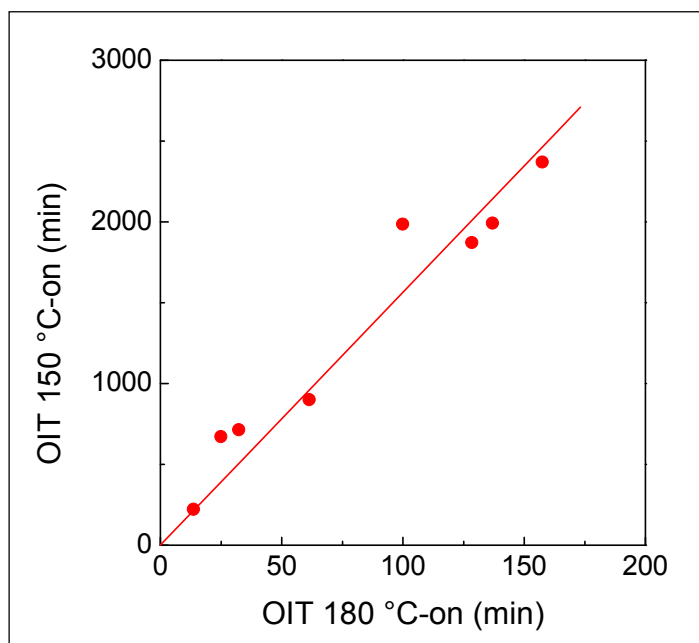
A polietilén feldolgozási stabilitását meghatározó tényezők feltárására folytatott kutatásaink során AO-1 primer antioxidáns különböző kémiai szerkezetű foszforszármazékokkal (PS-1 és PS-2) társítjuk. A kísérletek eredményei megerősítik a fent leírt következtetéseket. A primer antioxidáns kinoidális átalakulási termékeivel kölcsönható foszfonit lényegesen jobb színstabilitást biztosít a polimernek, mint a fenol származékokkal nem asszociálódó, szimmetrikus felépítésű foszfít.

A polimerek hosszú idejű stabilitását egy adott hőmérsékleten gyakran a magas hőmérsékletű stabilitások extrapolálásával határozzák meg. Az extrapolálásra leggyakrabban az Arrhenius összefüggést alkalmazzák. A módszer megbízhatóságának ellenőrzésére kísérleteket végeztünk különböző antioxidáns párokkal BD-g-SAN kopolimer-



4.53. ábra 1/2 arányú primer/szekunder antioxidáns keverékekkel stabilizált BD-g-SAN kopolimer oxidatív stabilitásának változása a hőmérséklettel

állapítottuk, hogy AO-6-hoz hasonlóan, ezeknél az adalékoknál is csökken a kölcsönhatás erőssége a hőmérséklet növekedésével, de még 240 °C-on sem függetlenek az egyes molekulák. Az AO-10/TS-2 és AO-11/ TS-2 keverékek stabilizáló hatékonyságának eltérése az Arrhenius összefüggéstől a fenolos molekulák egymás közötti kölcsönhatására vezethető vissza, mivel a primer és szekunder antioxidánsok között nem alakul ki asszociáció.



4.54. ábra AO-10/TS-2 adalékpárral stabilizált BD-g-SAN kopolimer 180 és 150 °C-on mért oxidatív stabilitása közötti összefüggés

Ezekből az eredményekből azt a következtetést vonhatjuk le, hogy lineáris extrapoláció csak abban az esetben alkalmazható széles hőmérsékletskálán, ha nem lép fel fizikai és/vagy kémiai kölcsönhatás az adalékok között, vagy a polimerrel. Ellenkező esetben az előrejelzésnek más módját kell alkalmazni. Erre a 4.54. ábrán mutatunk be példát. Különböző komponensarányú és mennyiségű AO-10/TS-2 rendszerek hatékonyságváltozását tanulmányozva megállapítottuk, hogy a 180-200 °C tartományról extrapolált OIT értékeknek csak 44 %-a a kísérletileg meghatározható stabilitási idő 150 °C-on. Az eredmények összehasonlító elemzése azonban azt mutatta, hogy kellő pontossággal megbecsülhető a 150 °C-os stabilitás, ha kalibrációval meghatározzuk a 180

és a 150 °C-hoz tartozó OIT értékek közötti összefüggést, amit a 4.54. ábra bizonyít.

Összefoglalva megállapíthatjuk, hogy a különböző stabilizátor molekulák asszociációja megváltoztatja a hatékonyságot. A változás iránya és mértéke függ a kölcsönhatásban résztvevő funkciós csoportok típusától, valamint a polimer vizsgált jellemzőitől. A funkciós csoportok között kialakuló asszociáció csökkenti a stabilizáló hatékonyságot, mert csökken a reakcióképes csoportok száma. Megváltozik a termo-oxidatív stabilitás hőmérséklet-függése, és antagonisztikus hatás lép fel primer és szekunder antioxidánst tartalmazó adalékpárok esetén. A primer antioxidáns kinoidális reakciótermékei és a szekunder antioxidáns közötti kölcsönhatás azonban javítja a polimer színstabilitását.

4.4.3.3. Különböző adalékok asszociációjának pozitív hatása a stabilizálásban

Amint a 4.3. fejezetben részletesen ismertettem, AO-10 antioxidáns mobilitása jelentősen megváltozik, ha lineáris észterrel keverjük. A részlegesen gátolt fenol OH csoportja a TS-2 és DBS észterek C=O csoportjával hidrogén-hídon keresztül kapcsolódik, ami a komponensek transzport tulajdonságainak módosulását eredményezi. A transzport tulajdonságok és az adalékok hatékonysága közötti összefüggések tanulmányozására AO-10/TS-2 és AO-10/DBS adalékpárok különböző arányú keverékét emulzió formájában kevertük BD-g-SAN kopolimer látexhez 93 °C-on, majd a polimer kicsapása és szárítása után meghatároztuk a termooxidatív

stabilitást 180 °C-on. Az adalékkeverékek összetételét és a mért OIT értékeket a 4.11. táblázatban foglaltam össze.

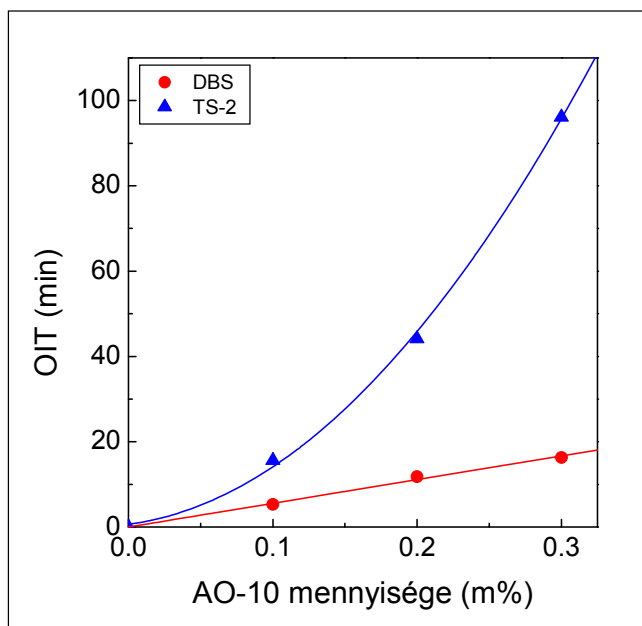
4.11. táblázat

Adalékpárok hatása a BD-g-SAN kopolimer termooxidatív stabilitására. Az adalékokat emulzióban kevertük a polimer látexhez 93 °C-on

Adalék koncentrációja (m%)			OIT 180 °C-on (min)
AO-10	TS-2	DBS	
-	0,20	-	2,89
-	0,50	-	4,67
-	-	0,20	1,51
-	-	0,50	1,48
-	0,20	0,10	2,29
-	0,60	0,30	4,49
0,10	0,20	-	13,59
0,10	0,34	-	37,21
0,10	0,48	-	61,28
0,20	0,40	-	44,14
0,30	0,60	-	96,17
0,50	0,50	-	76,15
0,10	-	0,10	13,29
0,10	-	0,20	5,27
0,10	-	0,35	12,30
0,10	-	0,48	6,11
0,20	-	0,40	11,79
0,30	-	0,30	40,41
0,30	-	0,60	16,31
0,50	-	0,50	56,00
0,10	0,20	0,10	23,01
0,20	0,40	0,20	70,79
0,49	0,49	0,49	137,20

A szekunder antioxidánsként alkalmazott TS-2 tioészter önmagában is rendelkezik kis-mértékű stabilizáló hatással, a polimerhez kevert mennyiségének növelésével nő az OIT. Ezzel szemben a DBS önmagában nem stabilizálja a polimert, és TS-2-vel keverve nem változtatja meg annak hatékonyságát. Az alkalmazott eljárással AO-10 önmagában nem keverhető be a polimerbe, mivel a magas olvadási hőmérséklete miatt nem tud a polimerbe migrálni a látex vizes fázisából. Ha AO-10/észter adalékpárt keverünk a látexhez, jelentősen megnő a polimer termooxidatív stabilitása. A hatékonyság mértéke és mechanizmusa függ az észter típusától, a polimer látexhez kevert AO-10/észter adalékpár mennyiségétől és a komponensek arányától.

A 4.11. táblázatban bemutatott eredmények alapján azt a következtetést vonhatjuk le, hogy az adalékok között fellépő fizikai kölcsönhatás (hidrogén-híd) szerepe kettős: 1) nő a polimerbe beoldódó primer antioxidáns mennyisége; 2) csökken a primer antioxidáns stabilizációs reakciókban résztvevő szabad OH csoportjainak száma. Az előbbit nemcsak a 4.3. feje-



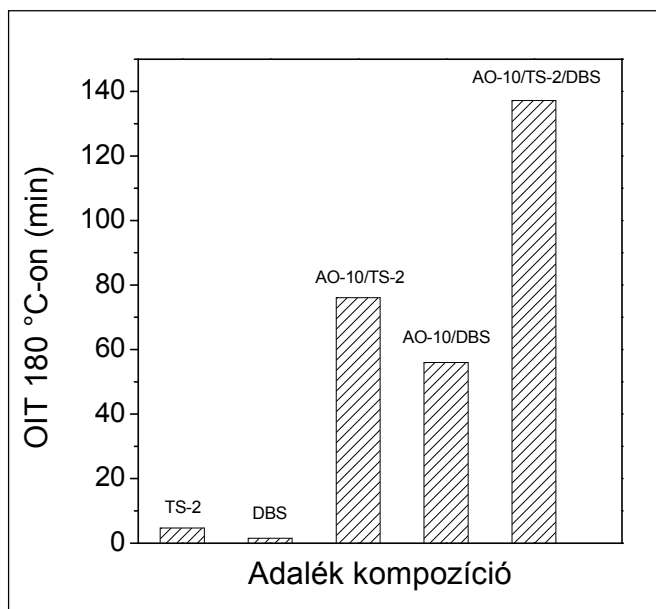
4.55. ábra Kétkomponensű adalékrendszerek hatása BD-g-SAN kopolimer termooxidatív stabilitására 180 °C-on. AO-10/észter arány: 1/2; adalék keverése a polimer látexhez 93 °C-on.

független a két komponens kiindulási arányától, és AO-10 koncentrációja nő a polimerben a kiindulási DBS arány növekedésével. Ezért a hatékonyság csökkenése csak azzal magyarázható, hogy a fenolos antioxidáns specifikus kölcsönhatásban résztvevő OH csoportjaival csökken a stabilizálási reakcióban résztvevő hatékony funkciós csoportok száma.

TS-2 tioészter viselkedése bizonyos mértékű eltérést mutat a DBS hatásától. TS-2 szintén javítja AO-10 oldhatóságát és mobilitását, így segíti a primer antioxidáns migrációját a polimerbe keverés során, de gyengébb a kölcsönhatás a két adalék között, mint DBS esetén, és a tioészter kémiaiilag is hozzájárul a primer antioxidáns stabilizáló hatékonyságához. Ennek a kettős pozitív hatásnak tulajdonítható, hogy az AO-10/TS-2 1/2 arányú keverékkel stabilizált polimer OIT értékei lényegesen magasabbak, mint a hasonló összetételű és mennyiségű AO-10/DBS rendszerrel kevert mintáké (4.55. ábra).

A két észter együttes hatása additív módon összegződik a három-

zetben bemutatott abszorpciós kísérletek igazolják, hanem a kopolimer termooxidatív stabilitásának változása is a látexhez kevert primer antioxidáns mennyiségével. A 4.55. ábra az AO-10/TS-2 és AO-10/DBS 1/2 komponensarányú rendszerekkel stabilizált polimer OIT értékeit szemlélteti. Bár a DBS-nek nincs stabilizáló hatékonysága, az AO-10/DBS keverékkel stabilizált minta OIT értéke lineáris nő a látexhez kevert primer antioxidáns mennyiségével, ami annak tulajdonítható, hogy a DBS magával viszi a fenolos antioxidánszt a polimerbe. A hatékony OH csoportok számának csökkenésére abból következtethetünk, hogy a DBS arányának növekedésével csökken AO-10 hatékonysága: az 1/1 tömegarányú keverék hatékonyabb, mint az 1/2 arányú keverék azonos AO-10 tartalom mellett. Az abszorpciós vizsgálatokból azt is megállapítottuk, hogy a polimerbe migráló AO-10/DBS adalékarány



4.56. ábra BD-g-SAN kopolimer oxidatív stabilitásának változása az adalék-összetétellel. Adalékok mennyisége komponensenként 0,5 m%, arány: 1/1 és 1/1/1

komponensű adalékkeverékeknél, amint a 4.56. ábrából is látható. Mindkét észter növeli a polimerbe migráló primer antioxidáns mennyiségét, ezenkívül TS-2 hozzájárul a kémiai stabilizáló hatáshoz is.

A kísérletek eredményei alapján azt a gyakorlat számára fontos következtetést vonhatjuk le, hogy ha ismerjük az adaléksomagok komponenseinek fizikai jellemzőit a kémiai hatékonyság mellett, optimális technológiát dolgozhatunk ki az adalékok bekeverésére a polimerekbe.

4.4.4. Összefoglalás

A bemutatott kísérletek bizonyítják, hogy a fizikai tényezőknek (oldhatóság, mobilitás, kölcsönhatás) ugyanolyan fontos szerepe van az adalékok hatékonyságában, mint a kémiai aktivitásnak. A kémiai aktivitás csökkenését a funkciós csoportok számának csökkenése okozza. Munkánk során megállapítottuk, hogy a funkciós csoportok nemcsak kémiai reakciókban, vagy fizikai adalékvesztés útján fogyhatnak, hanem az adalék molekulák között kialakuló szekunder kötések eredményeként is. A hatékonyság változásának iránya és mértéke függ a kölcsönható csoportok típusától, mennyiségétől és szerepétől. A primer és szekunder antioxidánsok funkciós csoportjainak asszociációja a hatékonyság teljes leromlását eredményezi (antagonisztikus hatás). A szekunder antioxidáns funkciós csoportjának a kölcsönhatása a fenolos antioxidáns karbonil csoportjával és a kémiai reakcióban képződő kinoidális származékokkal nem változtatja meg a primer antioxidáns termooxidatív stabilizáló hatékonyságát, de csökkenti a polimer elszíneződését.

A specifikus kölcsönhatás eredményeként megváltozik az adalékok oldhatósága és mobilitása a polimerben. Ez a jelenség kihasználható az adott körülmények között túlzottan kis mozgékonyaságú adalékok mobilitásának növelésére.

Heterogén polimer rendszerekben (kopolimerek és polimer keverékek) a hatékonyságot befolyásoló tényezők számát tovább növeli a polimer fázisszerkezete és a szegmensmozgékonyosság. Magas hőmérsékleten – ahol nagy a polimer komponensek szegmensmozgékonyasága – a megfelelő hatékonyságnak nem előfeltétele az adalék teljes oldódása a kiválasztott fázisban, lehetőség van a migrációra az egyik fázisból a másikba. A fázisméret-eloszlás is befolyásolja a hatékonyságot a fázisok felület/térfogat arányának változásán keresztül. A polimer rendszerek egy vagy több komponensének üvegesedési hőmérséklete alatt erősen korlátozott az adalékok mozgása a fázisok között, ezért a feldolgozás során kialakuló adalék-megoszlás határozza meg a hatékonyságot.

5. ÖSSZEFOGLALÁS

Kismolekulájú adalékanyagok felhasználásával jelentősen módosíthatjuk a polimerek jellemzőit, az igénybevételi követelményeknek megfelelő speciális tulajdonságokat alakíthatunk ki. Az adalékanyagok hatékonyságát kémiai szerkezetük határozza meg, ami megszabja aktivitásukat és fizikai jellemzőiket is. A hatékonyság csökkenése nemcsak kémiai reakciók eredménye, hanem számolni kell fizikai adalékveszteséggel, amit az adalékoknak a polimer felületére történő kivándorlása okoz. A kivándorlás sebességét a polimer és az adalék összeférhetősége (oldhatóság), valamint az adalék mozgékonyasága (diffúzióállandója) határozza meg. További hatékonyság módosulás várható az adalékkeverékek komponensei között fellépő fizikai, vagy kémiai kölcsönhatás eredményeként. Az adalékok számos speciális tulajdonsággal rendelkeznek az oldószerre viszonyítva, ami a viszonylag nagy molekulatömegük és komplex kémiai szerkezetük következménye. Kutatásaink során azoknak a fizikai tényezőknek a feltárását tűztük ki célul, melyek alapvetően befolyásolják az adalékok hatékonyságát a polimerekben, valamint választ kerestünk a szakirodalomban található eltérő kísérleti eredmények és ellentmondások okára. A munka kezdeti szakaszában elsősorban az adalékok oldhatóságát és diffúzióállandóját meghatározó tényezőket tanulmányoztuk, majd fokozatosan tértünk át az adalékrendszerek viselkedését befolyásoló paraméterek elemzésére. Kísérleteinket kristályos és amorf polimerekben, továbbá heterogén polimer rendszerekben (kopolimer és polimer keverék) végeztük. Elsősorban stabilizátorokat vizsgáltunk, de a munkába bevontunk egyéb adalékokat (csúsztatók, pármesítők) is. Kísérleti és számítási módszereket dolgoztunk ki az adalékok és a polimerek fajlagos térfogatának és szabadterfogatának mérésére a hőmérséklet függvényében, az adalékok oldhatóságának és diffúzióállandójának meghatározására széles hőmérséklettartományban, valamint az adalékmegoszlás vizsgálatára heterogén polimer rendszerekben. Munkánk során az alap- és alkalmazott kutatás szervesen összekapcsolódott. Az elméleti munka során feltárt összefüggéseket közvetlenül felhasználtuk a gyakorlati problémák megoldására, ill. az alkalmazott kutatások eredményei lehetőséget nyújtottak általános összefüggések megállapítására. A dolgozatban a legfontosabb új ismereteket mutattam be, melyeket két alfejezetben foglalom össze.

5.1. Adalékok mozgékonyaságát meghatározó tényezők

A. Szisztematikus kísérletekkel feltártuk az adalékok oldhatóságára a szakirodalomban található eltérések és ellentmondások eredetét. A polimerekhez használt adalékok többsége polimorf anyag, ezért a polimerekben mért oldhatóságukat gyakran a vizsgálati módszernek és körülményeknek erősebben befolyásolják, mint az egyensúlyi oldhatóságot meghatározó termodinamikai tényezők. A polimorf adalékok fizikai állapota jelentősen függ a termikus előlelettől és a környező közegtől, amihez az adalék átkristályosodásának, valamint a polimer relaxációjának és utókristályosodásának a hatása társul a vizsgálat során. A feltételezésektől eltérően az adalékok már kis mennyiségben megváltoztathatják a kristályos polimerek morfológiáját (kristályosság, kristálméret), ami kihat az oldószerként felfogható amorf fázis mennyiségére és eloszlására. Megállapítottuk, hogy az egyensúlyi oldhatósághoz legközelebb álló kísérleti értékek olvadt, vagy oldott állapotú adalékok diffúziós vizsgálatával nyerhetők. Az adalék olvadási hőmérséklete alatt oldószerként olyan közeg alkalmazható, amely nem migrál a vizsgált polimerbe. Erre legalkalmasabbak az adalékkal jó összeférhető, nagy szegmensmozgékonyaságú amorf polimerek.

B. Feltártuk az adalékok molekulászerkezete és termikus jellemzői, valamint az amorf polimerekben mutatott oldhatóságuk közötti összefüggéseket. A szilárd anyagok egyensúlyi oldhatóság elméletéből kiindulva az adalékokat három csoportra osztottuk az olvadáspontjuk (T_m) alatti és feletti oldhatóságok alapján:

- a.) Az oldhatóság megfelel az elméleti értékeknek a teljes hőmérséklettartományban. Ebbe a csoportba azok az adalékok tartoznak, amelyek nem asszociálódnak és az olvadási hőmérsékletük alacsony, vagy a metastabil módosulatok könnyen átkristályosodnak. Az oldhatóságot sem az adalék termikus előélete, sem specifikus kölcsönhatások kialakulása nem módosítja.
- b.) Az oldhatóság $T > T_m$ hőmérséklettartományban megfelel az elméleti oldhatóságnak, $T < T_m$ tartományban nagyobb, mint a kiindulási kristályos adalék jellemzőiből levezetett elméleti érték. A polimorf, nem asszociálódó adalékok mutatnak ilyen viselkedést, amelyek megolvasztás után üveges állapotban dermednek meg, vagy metastabil kristálmódosulatot képeznek.
- c.) Az oldhatóság $T > T_m$ hőmérséklettartományban kisebb, $T < T_m$ tartományban nagyobb, mint az elméleti oldhatóság. Ebbe a kategóriába az asszociálódó polimorf adalékok tartoznak, melyek megolvasztás után üveges állapotban vagy metastabil kristálmódosulat formában szilárdulnak meg. A termodinamikai oldhatóságtól való eltérést a stabilis kristályhoz viszonyított többlet szabadentalpia okozta pozitív és a molekula-asszociációtól származó negatív hatás együttesen befolyásolja.

C. A polimer jellemzői és az adalékok oldhatósága között az alábbi összefüggéseket állapítottuk meg:

- A nem asszociálódó adalékok oldhatósága amorf polimerekben megfelel az elméleti értéknek az üvegesedési hőmérséklet felett (polimorf adalékoknál a stabilis kristály olvadási hőmérséklete felett).
- Kristályos polimerekben a krisztallitok fizikai térhálót képeznek, melyek csökkentik a polimer duzzaszthatóságát, így az adalékok abszorpciós módszerrel meghatározott egyensúlyi oldhatóságát is. Ilyen esetben az amorf fázis szabadterfogata és az adalék móltérfogata is befolyásolja az oldhatóságot. A korlátozott duzzaszthatósággal magyarázható, hogy az oldószerekben mért oldhatóságok nem extrapolálhatók kristályos polimerekre.
- Gumirugalmas diszpergált fázist tartalmazó heterogén polimer rendszerekben (kopolimerek, polimer keverékek) az üveges állapotú mátrix szintén korlátozza a duzzaszthatóságot és az abszorpciós módszerrel mért oldhatóságot.
- Heterogén polimer rendszerekben a feldolgozás során kialakuló adalékmegoszlást a termodinamikai paraméterek mellett a kinetikai tényezők is befolyásolják. Amennyiben jelentősen eltér az adalék diffúzióállandója a polimer komponensekben, a fázisok közötti megoszlásra a nyírási sebesség (amivel összefügg a fázisok fajlagos felülete) és a feldolgozás ideje is hatással van.

D. Feltártuk az adalékok diffúzióállandóját befolyásoló legfontosabb tényezőket. Elsőként alkalmaztuk a szabadterfogat-elméletet az adalékok diffúzióállandója, továbbá a polimer és az adalék jellemzői közötti összefüggések leírására. Az alábbi összefüggést dolgoztuk ki, amely általános érvényű a különböző méretű és alakú adalékok diffúzióállandójának mennyiségi leírására:

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{Av_{ad}}{\Sigma v_f}\right)$$

ahol v_{ad} a diffundáló adalék fajlagos térfogata és Σv_f a polimer/adalék rendszer teljes fajlagos

szabadtérfogata. D_0 és A paraméterek függetlenek az adalék típusától, értéküket a polimer szegmensmozgékonyasága határozza meg.

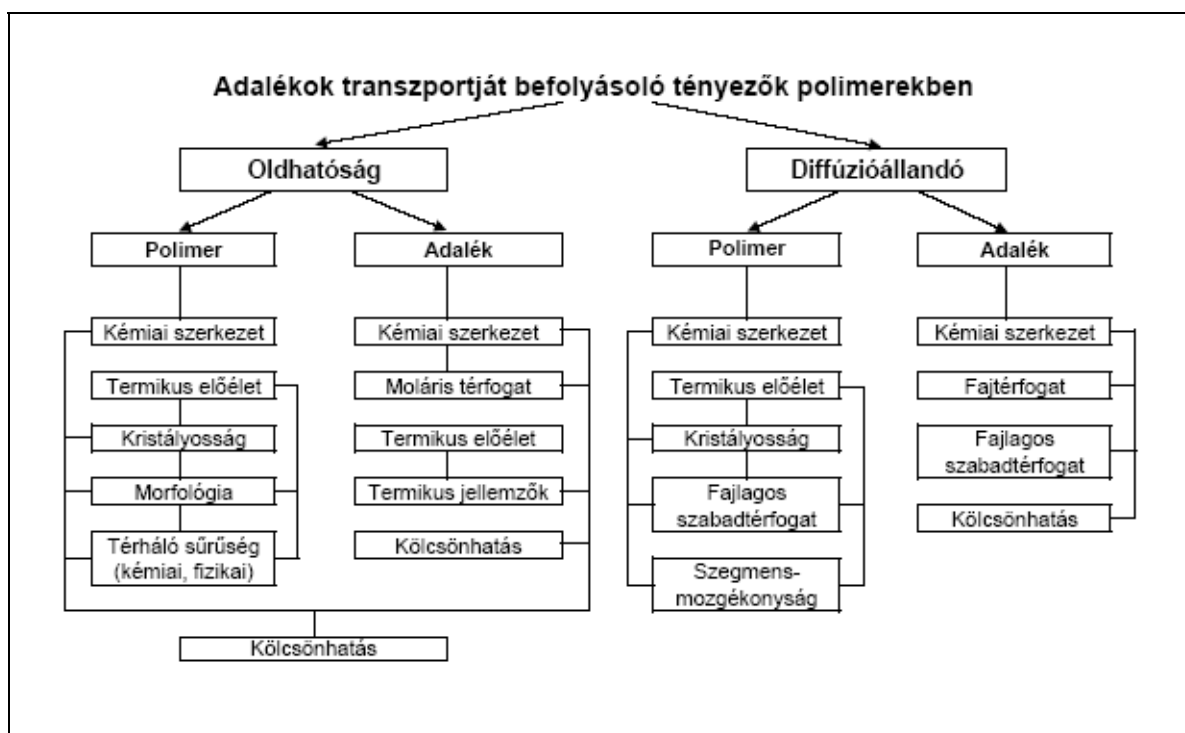
Az összefüggés figyelembe veszi, hogy

- az adalék molekulaméretének növekedésével csökken a mozgékonyaság, mivel a relatív szabadterefogat csökken,
- a polimerbe migráló adalék molekula saját szabadterefogatával növeli a rendszer teljes szabadterefogatát,
- a különböző alakú molekulák mérete (szabadterefogata) eltérően változik a hőmérséklettel,
- a polimer kristályok részleges megolvadásakor az amorf fázis arányának növekedése is módosítja a teljes szabadterefogatot.

A kísérleti körülmények hatását elemezve megállapítottuk, hogy a diffúzióállandót elsősorban a polimer termikus előélete és morfológiája befolyásolja. Az adalékforrás előéletének csak akkor van hatása, ha az adalék megolvadásának sebessége kisebb, mint a migrációs sebesség.

E. Egymással asszociálódó antioxidánsok (részlegesen gátolt fenol és lineáris észterek) keverékeinek mobilitását vizsgáltuk amorf nagyrugalmas fizikai állapotú polimerben. Megállapítottuk, hogy a bruttó migrációsebességet az asszociált és a kölcsönhatásba nem lépő molekulák mozgékonyasága és oldhatósága együttesen befolyásolja. A molekula-asszociátumok diffúzióállandója hasonló a mobilisabb komponenséhez, amennyiben a molekulaméret növekedésével arányosan nő a polimerbe bevitt fajlagos szabadterefogat. Az oldhatóság változását a termikus jellemzők, továbbá a Flory-Huggins kölcsönhatási paraméter változásának iránya és mértéke határozza meg.

Az adalékok transzportját polimerekben meghatározó tényezők irodalmi ismeretek alapján összeállított sémáját a kutatás eredményei alapján az alábbiak szerint módosítottuk:



5.2. Adalékok hatékonyságát befolyásoló fizikai tényezők

A. Elsőként vizsgáltuk a páramentesítő adalékként alkalmazott részleges észterek kémiai szerkezete, mozgékonyasága és hatékonysága közötti összefüggéseket. Megállapítottuk, hogy az adalék mozgékonyasága a polimerben fordítottan arányos az észter láncok hosszával, míg a hatékonyságot elsősorban az OH csoportok relatív koncentrációja határozza meg. Az utóbbi növekedésével azonban nő az adalék vízdoldhatósága, ezért a hatékonyság növekedésével csökken a hatás tartóssági ideje a kioldási veszteség miatt. Az adalékok alkalmazása során a két tényezőt együttesen kell figyelembe venni.

B. Elsőként vizsgáltuk a kezdeti adalékmegoszlás hatását a többkomponensű heterogén polimer rendszerek (kopolimer, polimer keverék) stabilitására. Megállapítottuk, hogy a feldolgozás során kialakuló adalékmegoszlás magas hőmérsékleten újrendeződhet (a polimer szegmensek és az adalék molekulák nagy mozgékonyaságának következtében), az adalék az oldhatóság szempontjából kevésbé preferált fázisba migrálhat. Ezért a magas hőmérsékletű stabilitás szempontjából nem előfeltétel, hogy az adalék a stabilizálni kívánt fázisban oldódjon teljes mértékben, a másik fázis a kémiai reakcióban elfogyott adalék pótlására adalékforrásként szolgálhat. A fázisok méretének változásával módosul a hatékonyság, mivel a diszpergált fázis méretének csökkenésével nő a határfelület/térfogat arány, megnő a migráció sebessége a fázisok között, ami a polimer magas hőmérsékletű stabilitásának javulását eredményezi. A feldolgozás során kialakuló adalékmegoszlásnak a polimer mátrix üvegesedési hőmérséklete alatt (alkalmazási körülmények között) nő meg a jelentősége, mert ebben a hőmérséklettartományban a szegmensmozgékonyaság olyan kicsi, hogy elhanyagolhatóvá válik az adalék migrációja a fázisok között.

C. Elsőként vizsgáltuk a stabilizátorok specifikus kölcsönhatását önmagukkal és más molekulákkal. Összefüggéseket állapítottunk meg az adalékok kémiai szerkezete, asszociációja és stabilizáló hatékonysága között.

Feltártuk a fenolos antioxidánsok OH csoportjának hozzáférhetősége és a stabilizáló hatékonyság közötti összefüggést. A teljesen gátolt fenoloknál az OH csoportot két orto helyzetű tercier butil csoport árnyékolja, míg a részlegesen gátolt fenolos antioxidánsoknál csak egyik oldalon, vagy egyikken sem található tercier butil csoport. A részben gátolt fenol molekulák asszociálódnak, és a molekulák összekapcsolódása magas hőmérsékleten (240 °C) is kimutatható. A molekulák asszociációjának kettős a hatása a hatékonyságra. Az OH csoport hozzáférhetőségének javulásával nő a stabilizátor reakcióképessége és hatékonysága kis koncentrációknál. Ugyanakkor az OH csoport asszociációja hidrogén-híd kialakulásával csökkenti a kémiai reakciókban résztvevő aktív csoportok számát, ezáltal a relatív hatékonyság csökkenését eredményezi nagyobb koncentrációknál. Az adalékok közötti specifikus kölcsönhatás erőssége hőmérsékletfüggő, az asszociálódó stabilizátor molekulák relatív hatékonysága csökken a hőmérséklet csökkenésével. Ezért az asszociálódó antioxidánsok magas hőmérsékleteken mért hatékonysága nem extrapolálható alacsony hőmérsékletekre az Arrhenius összefüggés alapján.

Kétkomponensű stabilizátor rendszerek tanulmányozásával megállapítottuk, hogy a keverékek hatékonyságát a komponensek kémiai aktivitása mellett a specifikus kölcsönhatásban résztvevő funkcionális csoportok típusa és szerepe, valamint a kölcsönhatás erőssége határozza meg. Primer (fenolos) és szekunder (kén- és foszfortartalmú) antioxidánsot tartalmazó rendszerek termooxidatív stabilizáló hatékonyságának összehasonlítása azt bizonyította, hogy szinergikus hatással csak azok a keverékek rendelkeznek, amelyekben nem alakul ki specifikus kölcsönhatás a komponensek között (teljesen gátolt fenolt és kéntar-

talmú szekunder antioxidánst tartalmazó keverékek). Ebben az esetben a keverékek hatékonysága jobb, mint a komponensek hatékonyságának összege. Amennyiben a primer antioxidáns OH csoportja asszociálódik a szekunder antioxidáns aktív csoportjával (félig gátolt fenolt és foszfonitot tartalmazó rendszerek), mindkét adalék elveszíti termooxidatív stabilizáló hatékonyságát (antagonisztikus hatás). Ha a fenolos antioxidáns OH csoportja nem vesz részt az adalékok közötti kölcsönhatásban, és a két molekula közötti kapcsolat a szekunder antioxidáns aktív csoportja, valamint a primer antioxidáns stabilizálás szempontjából inaktív (észter karbonil) csoportja között alakul ki, a fenolos antioxidáns megtartja termooxidatív stabilizáló hatékonyságát, de a szekunder antioxidáns nem járul hozzá a hatékonyság javulásához (teljesen gátolt fenolt és foszfonitot tartalmazó rendszerek). Az antioxidánsok közötti specifikus kölcsönhatás megváltoztatja a színtabilizáló hatékonyságot is, de a hatás eltér a termooxidatív stabilizáló hatékonyság változásától. A fenolos antioxidánsokból a polimer feldolgozása során képződő kinoidális reakciótermékek színező hatását csökkenti a molekulák közötti asszociáció, mivel megváltozik az elektroneloszlás.

A dolgozatban bemutatott kutatási eredmények egyértelműen bizonyítják a fizikai tényezők fontos szerepét a polimerek adalékanyagainak hatékonyságában. A téma elméleti és gyakorlati jelentősége miatt folytatjuk a munkát az adalékanyagok szerkezete, kölcsönhatása és hatékonysága közötti összefüggések feltárására. Tekintettel a műanyagokban alkalmazott adalékkombinációk széles variációira, az általános összefüggések feltárása szisztematikus munkát igényel. Modell kísérleteket indítottunk a különböző típusú adalékok közötti fizikai és kémiai kölcsönhatások elemzésére. A modell kísérletek eredményeit összehasonlítjuk az adalék kombinációk hatékonyságának változásával.

További kiszélesítése kutatásainknak a polimerhez kevert adalékok viselkedésének tanulmányozása folyékony érintkező közeg (pl.: víz, oldószerek) esetén. Amint a dolgozat irodalmi összefoglalójában bemutatam, az adalékok viselkedése eltér a levegővel vagy folyadékkal érintkező polimerben. Általában érvényes, hogy az adalékok migrációjának sebességét a polimerből a folyadékba a polimer/adalék/folyadék hármas rendszer komponensei közötti kölcsönhatás, valamint a diffúzióállandók aránya – a polimerben és a folyadékban – határozza meg. A jelenleg folyó kutatások során különböző stabilizátorok, valamint a polimer feldolgozása során képződő átalakulási termékek migrációját vizsgáljuk vizes közegben. Az adalékok viselkedését összehasonlítjuk a polimer tulajdonságainak (kémiai, fizikai és szilárdsági) változásával. Ezekben a rendszerekben az adalékok hidrolízise, továbbá a közeg pH-ja is jelentősen befolyásolja folyamatokat, mivel mindkét tényező megváltoztatja az oldhatósági viszonyokat. A munkának nemcsak elméleti és gyakorlati jelentősége van, hanem környezetvédelmi szempontból is fontos. Az emberi egészség megóvása miatt ismernünk kell azokat az anyagokat, amelyeket a műanyag használati tárgyakkól (pl.: csövek, élelmiszer csomagolóanyagok) kioldanak az érintkező folyadékok. Tekintettel az adalékok és többkomponensű keverékek viselkedését befolyásoló számos tényezőre, a kutatásokat jól felépített munkaterv alapján végezzük.

6. IRODALOMJEGYZÉK

1. Lakatosné Nemes Sarolta: A magyar műanyagipar számokban, *Műanyag és Gumi*, 40, 35 (2003).
2. J. Lustoň: Physical loss of stabilisers from polymers, in *Developments in Polymer Stabilization - 2* (Ed.: G. Scott), Applied Science Publishers, London, 1980, p. 185.
3. N.C. Billingham, P.D. Calvert: The physical chemistry of oxidation and stabilization of polyolefins, in *Developments in Polymer Stabilization - 3* (Ed.: G. Scott), Applied Science Publishers, London, 1980, p. 139.
4. J.Y. Moisan: Effect of oxygen permeability and stabilizer migration on polymer degradation, in *Polymer Permeability* (Ed.: J. Comyn), Elsevier, London, 1985, Chap. 4, p. 119.
5. *Plastic Additives Handbook* (Eds.: R. Gächter, H. Müller, P.P. Klemchuk), 4th Ed., Hanser Publishers, Munich, 1993.
6. G. Scott, *Eur. Polym. J. Suppl.*, 189 (1969).
7. G. Scott, *Pure Appl. Chem.*, 30, 267 (1972).
8. B. Ranby, J.F. Rabek: *Photodegradation, Photooxidation and Photostabilization of Polymers*, Wiley, London, 1975.
9. D. Bailey, O. Vogl, *J. Macromol. Sci.–Rev. Macromol. Chem.*, C14, 267 (1976).
10. D.J. Carlsson, D.M. Wiles, *J. Macromol. Sci.–Rev. Macromol. Chem.*, C14, 155 (1976).
11. N.C. Billingham: Physical Phenomena in the Oxidation and Stabilization of Polymers, in *Oxidation Inhibition in Organic Materials* (Eds.: J. Pospíšil, P.P. Klemchuk), CRC Press, Boca Raton, Florida, 1990, Vol. II., Chap. 6, p. 249.
12. T.A. Bogaevskaya, T.V. Gatovskaya, V.A. Kargin, *Vysokomol. Soedin., Ser.B*, 9, 665 (1967).
13. P. Ambrovič, J. Mikovič, *Eur. Polym. J. Suppl.*, 371 (1969).
14. H.P. Frank, H. Lehner, *J. Polym. Sci., Part C*, 31, 193 (1970).
15. J.F. Westlake, M. Johnson, *J. Appl. Polym. Sci.*, 19, 319 (1975).
16. N.C. Billingham, P. Prentice, T.J. Walker, *J. Polym. Sci., Polym. Symp.*, 57, 287 (1976).
17. N.C. Billingham, P.D. Calvert, P. Prentice, T.G. Ryan, *Polym. Prepr.*, 18, 476 (1977).
18. P.D. Calvert, T.G. Ryan, *Polymer*, 19, 611 (1978).
19. N.C. Billingham, P.D. Calvert, *Dev. Polym. Charact.*, 3, 229 (1982).
20. L.G. Angert, A.I. Zenchenko, A.S. Kuzminskii, *Rubber Chem. Technol.*, 34, 897 (1961).
21. P.D. Calvert, N.C. Billingham, *J. Appl. Polym. Sci.*, 24, 357 (1979).
22. J. Crank: *The Mathematics of Diffusion*, Clarendon Press, Oxford, 1975.
23. J.K. Han, J. Miltz, B.R. Harte, J.R. Giacini, J.I. Gray, *Polym. Eng. Sci.*, 27, 934 (1987).
24. V.G. Nazarov, A.V. Dedov, F.F. Klitnyi, *Vysokomol. Soedin., Ser. B*, 33, 283 (1991).
25. H. Hayashi, S. Matsuzawa, *J. Appl. Polym. Sci.*, 46, 499 (1992).
26. L. Audouin, B. Dalle, G. Metzger, J. Verdu, *J. Appl. Polym. Sci.*, 45, 2091 (1992).
27. H. Hayashi, S. Matsuzawa, *J. Appl. Polym. Sci.*, 49, 1825 (1993).
28. J. Malík, D.Q. Tuan, E. Špirk, *Polym. Degrad. Stab.*, 47, 1 (1995).
29. K.Z. Gumargalieva, G.E. Zaikov, S.A. Semenov, O.A. Zhdanova, *Polym. Degrad. Stab.*, 63, 111 (1999).
30. M.F.R. Loadman, *Natural Rubber Technol.*, 16, 69 (1985).
31. N.C. Billingham: The Physical Behavior of Polymer Additives, in *Plastics Additives Handbook*, 5th Edition (Ed.: H. Zweifel), Hanser, Munich, 2001. Chap. 20, p. 1017.
32. R. Spatafore, L.T. Pearson, *Polym. Eng. Sci.*, 31, 1610 (1991).
33. R. Spatafore, K. Schultz, T. Thompson, L.T. Pearson, *Polym. Bull.*, 28, 467 (1992).
34. Study of primary and secondary antioxidants in PC/ABS and its components, CRIC HAS, Budapest, September, 1995.
35. R.J. Roe, *ACS Coatings and Plastics Prepr.*, 34, 132 (1974).

36. S.H. Nah, A.G. Thomas, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **18**, 511 (1980).
37. W.L. Hawkins, M.A. Worthington, W. Matreyek, *J. Appl. Polym. Sci.*, **3**, 277 (1960).
38. D.A. Gordon, E.C. Rothstein, *Polym. Eng. Sci.*, **6**, 231 (1966).
39. J. Lustoň, J. Maňasek, Z. Samuhelová, *J. Appl. Polym. Sci.*, **24**, 2005 (1979).
40. G. Pfahler, K. Loetzsch, *Kunststoffe*, **78**, 142 (1988).
41. U.W. Gedde, J. Viebke, H. Leijström, M. Ifwarson, *Polym. Eng. Sci.*, **34**, 1773 (1994).
42. A.F. Strobel, S.C. Catino, *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev.*, **1**, 241 (1962).
43. R. Goydan, A.D. Schwoppe, R.C. Reid, G. Cramer, *Food Addit. Contam.*, **7**, 323 (1990).
44. M.L. Radomsky, K.J. Whaley, R.A. Cone, W.M. Saltzman, *Biomaterials*, **11**, 619 (1990).
45. A.P. Mar'in, Y.A. Shlyapnikov, *Polym. Degrad. Stab.*, **31**, 181 (1991).
46. K. Figge, F. Rudolph, *Angew. Macromol. Chem.*, **78**, 157 (1979).
47. G. Scott, *Food Addit. Contam.*, **5**(Suppl. 1), 421 (1988).
48. K. Figge, *Prog. Polym. Sci.*, **6**, 187 (1980).
49. S.S. Chang, C.M. Guttman, I.C. Sanchez, L.E. Smith, *ACS Symp. Ser.*, **365**, 106 (1988).
50. J.M. Vergnaud, *J. Polym. Eng.*, **15**, 57 (1995).
51. O.G. Piringer, *Food Addit. Contam.*, **11**, 221 (1994).
52. A.L. Baner, R. Franz, O. Piringer, *J. Polym. Eng.*, **15**, 161 (1995).
53. R.W. Baker, H.K. Lonsdale: Controlled Release of Biologically Active Agents, in *Advances in Experimental Medicine and Biology Series* (Eds.: A.C. Tanquarty, R.E. Lacey), Plenum Press, New York, 1974, p. 15.
54. J.C. Fu, C. Hagemire, D.L. Meyer, E.W. Ng, *J. Biomed. Mater. Res.*, **10**, 743 (1976).
55. R. Bawa, R.A. Siegel, B. Marasca, M. Karel, R. Langer, *J. Control. Release*, **1**, 259 (1985).
56. A.C. Foss, N.A. Peppas, *Eur. J. Pharm. Biopharm.*, **57**, 447 (2004).
57. J.C. Wu, N.A. Peppas, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **31**, 1503 (1993).
58. B. Narasimhan, R. Langer, *J. Control. Release*, **47**, 13 (1997).
59. C.S. Brazel, N.A. Peppas, *Eur. J. Pharm. Biopharm.*, **49**, 47 (2000).
60. J.Y. Moisan, R. Lever, *Eur. Polym. J.*, **18**, 407 (1982).
61. J. Malík, A. Hrivík, D.Q. Tuan, P. Alexy, P. Danko, *Polym. Prepr.*, **34**(2), 170 (1993).
62. J. Malík, A. Hrivík, D.Q. Tuan, *Adv. Chem. Ser.*, **249**, 455 (1996).
63. J. Tocháček, J. Sedlář, *Polym. Degrad. Stab.*, **24**, 1 (1989).
64. G. Scott: Substantive Antioxidants, in *Developments in Polymer Stabilisation-4* (Ed.: G. Scott), Applied Science Publishers, London, 1981, Chap. 6, p. 181.
65. G. Scott, *Macromol. Chem., Macromol. Symp.*, **28**, 59 (1989).
66. G. Scott: Polymer-Bound Antioxidants, in *Polymer Stabilisation and Degradation*, ACS Symposium Series 280 (Ed.: P.P. Klemchuk), American Chemical Society Publishers, Washington, 1985, Chap. 14, p. 173.
67. O. Vogl, A.C. Albertsson, Z. Janovic, *Polymer*, **26**, 1288 (1985).
68. I. Ravadits, A. Tóth, G. Marosi, A. Márton, A. Szép, *Polym. Degrad. Stab.*, **74**, 419 (2001).
69. G. Marosi, A. Márton, P. Anna, G. Bertalan, B. Marosfői, A. Szép, *Polym. Degrad. Stab.*, **77**, 259 (2002).
70. D. Atkinson, R. Lehrle, *Eur. Polym. J.*, **28**, 1569 (1992).
71. J. Malík, G. Ligner, L. Ávár, *Angew. Makromol. Chem.*, **247**, 147 (1997).
72. J. Malík, G. Ligner, L. Ávár, *Polym. Degrad. Stab.*, **60**, 205 (1998).
73. W.S.E. Fernando, G. Scott, *Eur. Polym. J.*, **16**, 971 (1980).
74. G. Scott, R. Suharto, *Eur. Polym. J.*, **21**, 765 (1985).
75. S. Al-Malaika, *Polym.-Plast. Technol. Eng.*, **29**, 73 (1990).
76. S. Al-Malaika, G. Scott, B. Wirjosentono, *Polym. Degrad. Stab.*, **40**, 233 (1993).
77. P.B. Sulekha, R. Joseph, K.E. George, *Polym. Degrad. Stab.*, **63**, 225 (1999).

78. J.C. Crawford, *Prog. Polym. Sci.*, **24**, 7 (1999).
79. H. Bergenudd, P. Eriksson, C. DeArmitt, B. Stenberg, E. Malmström Jonsson, *Polym. Degrad. Stab.*, **76**, 503 (2002).
80. H. Zweifel: *Stabilization of Polymeric Materials*, Springer, Berlin, 1998.
81. Z. Demjén, B. Pukánszky, E. Földes, J. Nagy, *J. Colloid Interf. Sci.*, **190**, 427 (1997).
82. Z. Demjén, B. Pukánszky, *Polym. Composite*, **18**, 741 (1997).
83. Z. Demjén, B. Pukánszky, J. Nagy, *Compos. Part A–Appl. Sci. Manufact.*, **29**, 323 (1998).
84. W. Hohenberger: Coupling Agents, in *Plastics Additives Handbook* (Ed.: H. Zweifel), Hanser, Munich, 2000, Chap. 17.7, p. 939.
85. G. Marosi, P. Anna, I. Csontos, A. Márton, G. Bertalan, *Macromol. Symp.*, **176**, 198 (2001).
86. Dányádi L., Gulyás J., Pukánszky B., *Műanyag és Gumi*, **40**, 362 (2003); *Compos. Interfaces*, **10**, 61 (2003).
87. P.J. Flory, *J. Chem. Phys.*, **13**, 453 (1945).
88. J.H. Hildebrand, R.L. Scott: *The Solubility of Nonelectrolytes*, Reinhold Publishing, New York, 1950.
89. R.-J. Roe, H.E. Bair, C. Gieniewski, *J. Appl. Polym. Sci.*, **18**, 843 (1974).
90. D.L. Allara, C.W. White, *Adv. Chem. Ser.*, **169**, 273 (1978).
91. N.C. Billingham, P.D. Calvert, A.S. Manke, *J. Appl. Polym. Sci.*, **26**, 3543 (1981).
92. E.A. Moelwyn-Hughes: *Physical Chemistry*, 2nd ed., Pergamon, Oxford, 1961.
93. A. Mar'in: Additives Solubility in Polymers, in *Polymer Yearbook*, Harwood Academic Publ. GmbH, Chur, Switzerland, 2000, Vol. 17, p. 3.
94. J.Y. Moisan, *Eur. Polym. J.*, **16**, 979 (1980).
95. N.C. Billingham, P.D. Calvert, I.W. Okopi, A. Uzuner, *Polym. Degrad. Stab.*, **31**, 23 (1991).
96. V. Dudler, *Polym. Degrad. Stab.*, **42**, 205 (1993).
97. A.P. Mar'in, I.A. Shlyapnikova, G.E. Zaikov, Yu.A. Shlyapnikov, *Polym. Degrad. Stab.*, **31**, 61 (1991).
98. A.T. Slark, P.M. Hadgett, *Polymer*, **40**, 4001 (1999).
99. J. Malík, A. Hrivík, E. Tomová, *Polym. Degrad. Stab.*, **35**, 61 (1992).
100. I.A. Shlyapnikova, A.P. Mar'in, G.Y. Zaikov, Y.A. Shlyapnikov, *Vysokomol. Soed., Ser. A*, **27**, 1736 (1985).
101. Y.A. Shlyapnikov, A.P. Mar'in, *Eur. Polym. J.*, **23**, 629 (1987).
102. D.M Kulich, M.D. Wolkowicz, *Adv. Chem. Ser.*, **222**, 329 (1989).
103. D.M Kulich, M.D. Wolkowicz, J.C. Wozny, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.*, **70/71**, 407 (1993).
104. N.C. Billingham, O.J. Hoad, F. Chenard, D.J. Whiteman, *Macromol. Symp.*, **115**, 203 (1997).
105. N.C. Billingham, P. Garcia-Trabajo, *Polym. Degrad. Stab.*, **48**, 419 (1995).
106. O. Cicchetti, M. Dubini, P. Parrini, G.P. Vicario, E. Bua, *Eur. Polym. J.*, **4**, 419 (1968).
107. J.L. Duda, J.S. Vrentas, *J. Polym. Sci., Part A-2*, **6**, 675 (1968).
108. M. Johnson, J.F. Westlake, *J. Appl. Polym. Sci.*, **19**, 1745 (1975).
109. S.S. Yushkhevichute, Y.A. Shlyapnikov, *Vysokomol. Soedin.*, **A7**, 2094 (1965).
110. M. Dubini, O. Cicchetti, G.P. Vicario, E. Bua, *Eur. Polym. J.*, **3**, 473 (1967).
111. R.A. Jackson, S.R.D. Oldland, A. Pajaczkowski, *J. Appl. Polym. Sci.*, **12**, 1297 (1968).
112. R.G. Hauserman, M. Johnson, *J. Appl. Polym. Sci.*, **20**, 2533 (1976).
113. M. Johnson, R.G. Hauserman, *J. Appl. Polym. Sci.*, **21**, 3457 (1977).
114. J. Klein, B.J. Briscoe, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **15**, 2065 (1977).
115. J. Klein, B.J. Briscoe, *Polymer*, **17**, 481 (1976).

116. A.M. Vasserman, I.I. Barashkova, L.L. Yasina, V.S. Pudov, *Vysokomol. Soedin., Ser. A*, 19, 2083 (1977).
117. K. Möller, T. Gevert, *J. Appl. Polym. Sci.*, 51, 895 (1994).
118. B. Andreß, P. Röhl, *Annu. Rep., Conf. Electr. Insul. Dielectr. Phenom.*, 1981, p. 333.
119. V. Dudler, C. Muiños, *Polym. Prepr.*, 34(2), 221 (1993).
120. N.C. Billingham, P.D. Calvert, A. Uzuner, *Eur. Polym. J.*, 25, 839 (1989).
121. M.H. Cohen, D. Turnbull, *J. Chem. Phys.*, 31, 1164 (1959).
122. H. Fujita, *Fortschr. Hochpolym.-Forsch.*, 3, 1 (1961).
123. A. Peterlin, *J. Macromol. Sci. Phys.*, B11, 57 (1975).
124. A.K. Doolittle, *J. Appl. Phys.*, 22, 1471 (1951).
125. J.S. Vrentas, J.L. Duda, *J Appl. Polym. Sci.*, 22, 2325 (1978).
126. M.L. Williams, R.F. Landel, J.D. Ferry, *J. Am. Chem. Soc.*, 77, 3701 (1955).
127. J.S. Vrentas, J.L. Duda, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, 15, 403 (1977).
128. J.S. Vrentas, J.L. Duda, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, 15, 417 (1977).
129. J.S. Vrentas, J.L. Duda, *J Appl. Polym. Sci.*, 21, 1715 (1977).
130. J.S. Vrentas, J.L. Duda, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, 17, 1085 (1979).
131. J.S. Vrentas, J.L. Duda, H.-C. Ling, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys. Ed.*, 26, 1059 (1988).
132. C.W. Paul, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, 21, 425 (1983).
133. V. Stannet: Simple Gases, in *Diffusion in Polymers* (Eds.: J. Crank, G.S. Park), Academic Press, London, 1968, Chap. 2, p. 41.
134. W. Kauzmann, H. Eyring, *J. Am. Chem. Soc.*, 62 3113 (1940).
135. H.K. Frensdorff, *J. Polym. Sci. A*, 2, 341 (1964).
136. G.J. van Amerongen, *J. Polym. Sci.*, 5, 307 (1950).
137. G.J. van Amerongen, *Rubber Chem. Technol.*, 37, 1065 (1964).
138. I. Auerbach, W.R. Miller, W.C. Kuryla, S.D. Gehman, *J. Polym. Sci.*, 28, 129 (1958).
139. R.M. Barrer: Diffusion and permeation in heterogeneous media, in *Diffusion in Polymers* (Eds.: J. Crank, G.S. Park), Academic Press, London, 1968, Chap. 6, p. 165.
140. A.S. Michaels, H.J. Bixler, *J. Polym. Sci.*, 50, 393 (1961).
141. A.S. Michaels, H.J. Bixler, *J. Polym. Sci.*, 50, 413 (1961).
142. A.S. Michaels, R.B. Parker Jr., *J. Polym. Sci.*, 41, 53 (1959).
143. W. Vieth, W.F. Wuerth, *J. Appl. Polym. Sci.*, 13, 685 (1969).
144. C.E. Rogers, V. Stannett, M. Szwarcz, *J. Phys. Chem.*, 63, 1406 (1959).
145. C.A. Kumins, *J. Polym. Sci. C*, 10, 1 (1965).
146. R.M. Barrer, G. Skirrow, *J. Polym. Sci.*, 3, 549 (1948).
147. A. Aitken, R.M. Barrer, *Trans. Faraday Soc.*, 51, 116 (1955).
148. J. Klein, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, 15, 2057 (1977).
149. G.S. Park, *Trans. Faraday Soc.*, 46, 684 (1950).
150. G.S. Park, *Trans. Faraday Soc.*, 47, 1007 (1951).
151. S. Prager, F.A. Long, *J. Am. Chem. Soc.*, 73, 4072 (1951).
152. S. Prager, E. Bagley, F.A. Long, *J. Am. Chem. Soc.*, 75, 1255 (1953).
153. B.I. Golikov, V.N. Krivoshei, A.E. Kreitus, A.E. Chalykh, *Vysokomol. Soedin., Ser. B*, 20, 227 (1978).
154. G. Blyholder, S. Prager, *J. Phys. Chem.*, 64, 702 (1960).
155. P.N. Lowell, N.G. McCrum, *J. Polym. Sci.*, A2, 9, 1935 (1971).
156. C.H. Giles, A.P. Montgomery, A.H. Tolia, *Textile Res. J.*, 32, 99 (1962).
157. R.J. Kokes, F.A. Long, *J. Am. Chem. Soc.*, 75, 6142 (1953).
158. O. Glenz, W. Beckman, W. Wunder, *J. Soc. Dyers Colourists*, 75, 141 (1959).
159. P.G. DeGennes, *J. Chem. Phys.*, 55, 572 (1971).
160. J.Y. Moisan, *Eur. Polym. J.*, 17, 857 (1981).

161. N.S. Allen, C. Vasiliou, G.P. Marshall, W. Chen, *Polym. Degrad. Stab.*, **24**, 17 (1989).
162. N.S. Allen, J.F. McKellar, *Plast. Rubber: Mater. Appl.*, **4**, 170 (1979).
163. Barabás M.-né, Iring R.-né, Fodor Zs., Bálint P.-né, Tüdös F., *Magy. Kém. Folyóirat*, **95**, 248 (1989).
164. D. Vyprachtický, J. Pospíšil, J. Sedlář, *Polym. Degrad. Stab.*, **27**, 227 (1990).
165. J. Barret, P. Gijsman, J. Swagten, R.F.M. Lange, *Polym. Degrad. Stab.*, **75**, 367 (2002).
166. J. Barret, P. Gijsman, J. Swagten, R.F.M. Lange, *Polym. Degrad. Stab.*, **76**, 441 (2002).
167. N.S. Allen, A. Hamidi, D.A.R. Williams, F.F. Loffelman, P. MacDonald, P.V. Susi, *Plast. Rubber Process. Appl.*, **6**, 109 (1986).
168. S. Yachigo, M. Sasaki, F. Kojima, *Polym. Degrad. Stab.*, **35**, 105 (1992).
169. M.M. Coleman, X. Yang, J.B. Stallman, P.C. Painter, *Macromol. Symp.*, **94**, 1 (1995).
170. N.S. Allen: Photostabilisation and photosensitised degradation of polyolefins by pigments, in *Degradation and Stabilisation of Polyolefins*, Applied Science Publishers, London, 1983, Chap. 8, p. 337.
171. D. Bertin, B. Boutevin, G. Rigal, G. Fourty, *Eur. Polym. J.*, **34**, 163 (1998).
172. S.-S. Choi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **68**, 1821 (1998).
173. H.J. Ruddell, D.J. Adams, B.A. Chisholm, *Plast. Telecommun., Int. Conf.*, 3rd 1978, p. 8-1.
174. N.S. Allen, H. Khatami, *Polym. Prepr.*, **34(2)**, 145 (1993).
175. N.S. Allen, M. Edge, T. Corrales, F. Catalina, *Polym. Degrad. Stab.*, **61**, 139 (1998).
176. R.J. Martinovich, *Plastics Technol.*, **9**, 45 (1963).
177. J.H. Chaudet, G.C. Newland, H.W. Patton, J.W. Tamblyn, *SPE Trans.*, **1**, 26 (1961).
178. B. Klingert: High Performance Additives for Improved Stability of Filled Polypropylene, in *Polymer Additives 95, Polymer Additives Product and Market Developments*, Chicago, Ill., 1995.
179. K.R. Rogan, *Colloid Polym. Sci.*, **272**, 82 (1994).
180. B.V. Johnson, J.M. Kunde, *46th ANTEC*, Atlanta, April 18-21, 1988.
181. B.V. Johnson, T.J. Blong, H.P. Schreiber, *Fourth Int. Polym. Process. Meet.*, Orlando, Fla., May 1988.
182. T.J. Blong, D. Duchesne, *Plast. Compd.*, **13(1)**, 50 (1990).
183. A. Childs, N.S. Allen, C.M. Liauw, K.R. Franklin, *EuroFillers'97*, British Plastics Federation, Manchester, UK, 1997, p. 103.
184. A. Childs, N.S. Allen, C.M. Liauw, K.R. Franklin, *EuroFillers'97*, British Plastics Federation, Manchester, UK, 1997, p. 371.
185. N.S. Allen, M. Edge, T. Corrales, A. Childs, C. Liauw, F. Catalina, C. Pienado, A. Minihan, *Polym. Degrad. Stab.*, **56**, 125 (1997).
186. C.M. Liauw, A. Childs, N.S. Allen, M. Edge, K.R. Franklin, D.G. Collopy, *Polym. Degrad. Stab.*, **63**, 391 (1999).
187. C.M. Liauw, A. Childs, N.S. Allen, M. Edge, K.R. Franklin, D.G. Collopy, *Polym. Degrad. Stab.*, **65**, 207 (1999).
188. J.M. Peña, N.S. Allen, M.Edge, C.M. Liauw, B. Valange, *Polym. Degrad. Stab.*, **72**, 163 (2001).
189. N.S. Allen, M. Edge, T. Corrales, A. Childs, C.M. Liauw, F. Catalina, C. Peinado, A. Minihan, D. Aldcroft, *Polym. Degrad. Stab.*, **61**, 183 (1998).
190. J. Crank, G.S. Park: Methods and measurements, in *Diffusion in Polymers* (Eds.: J. Crank, G.S. Park), Academic Press, London, 1968, Chap. 1, p. 1.
191. J. Comyn, B.C. Cope, M.R. Werrett, *Polym. Commun.*, **26**, 294 (1985).
192. J. Koszinowski, *J. Appl. Polym. Sci.*, **31**, 1805 (1986).
193. J. Koszinowski, *J. Appl. Polym. Sci.*, **31**, 2711 (1986).
194. H.P. Frank, R. Frenzel, *Eur. Polym. J.*, **16**, 647 (1980).

195. L. Lazare, N.C. Billingham, *Polymer*, 42, 9461 (2001).
196. N.C. Billingham, P.D. Calvert, *Pure Appl. Chem.*, 57, 1727 (1985).
197. J.-M. Braun, S. Poos, J.E. Guillet, *Polym. Lett.*, 14, 257 (1976).
198. C. Nerin, J. Salafranca, J. Cacho, C. Rubio, *J. Chromatogr. A*, 690, 230 (1995).
199. N.S. Allen, L.M. Moore, G.P. Marshall, C. Vasiliou, J. Kotecha, B. Valange, *Polym. Degrad. Stab.*, 27, 145 (1990).
200. A.P. Mar'in, V. Borzatta, M. Bonora, L. Greci, *J.M.S.–Pure Appl. Chem.*, A35, 1299 (1998).
201. P. Hoojjat, B.R. Harte, R.J. Hernandez, J.R. Giacin, J. Miltz, *J. Packag. Technol.*, 1(3), 78 (1987).
202. T. Schwarz, G. Steiner, J. Koppelman, *J. Therm. Anal.*, 35, 481 (1989).
203. T.K. Kwei, T.T. Wang, H.M. Zupko, *Macromolecules*, 5, 645 (1972).
204. T.T. Wang, T.K. Kwei, *Macromolecules*, 6, 919 (1973).
205. A.R. Berens, H.B. Hopfenberg, *Polymer*, 19, 489 (1978).
206. E. Földes, M. Iring, F. Tüdös, *Polym. Bull.*, 20, 89 (1988).
207. D.W. Van Krevelen, P.J. Hoftyzer: *Properties of Polymers, Their Estimation and Correlation with Chemical Structure*, Elsevier, Amsterdam, 1976.
208. K.L. Hoy, *J. Paint Technol.*, 42(541), 76 (1970).
209. A. Bondi, *J. Phys. Chem.*, 68, 441 (1964).
210. R. Chiang, P.J. Flory, *J. Am. Chem. Soc.*, 83, 2857 (1961).
211. F. Danusso, G. Moraglio, G. Natta, *Ind. Plastiques Mod.*, 10(1), 40 (1958).
212. V. Kuck, *Polym. Sci. Technol.*, 26, 103 (1984).
213. C. Wu, S. Akiyama, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, 42, 209 (2004).
214. G. Socrates: *Infrared Characteristic Group Frequencies*, Wiley, Chichester, 1980.
215. E. Földes, G. Keresztury, M. Iring, F. Tüdös, *Angew. Makromol. Chem.*, 187, 87 (1991).
216. *Polymer Stabilization* (Ed.: W.L. Hawkins), Wiley-Interscience, New York, 1972.
217. *Development in Polymer Stabilisation-1* (Ed.: G. Scott), Applied Science Publishers, London, 1979.
218. *Degradation and Stabilization of Polymers* (Ed.: H.H.G. Jellinek), Elsevier, Amsterdam, 1983, Vol. 1.
219. A. Davis, D. Sims: *Weathering of Polymers*, Applied Science Publishers, London, 1983.

7. A DOLGOZAT ALAPJÁT KÉPEZŐ MUNKÁK

Közlemények nemzetközi folyóiratokban

- I. E. Földes, B. Turcsányi: Transport of Small Molecules in Polyolefins. I. Diffusion of Irganox 1010 in Polyethylene, *J. Appl. Polym. Sci.*, 46, 507-515 (1992).
- II. E. Földes: Transport of Small Molecules in Polyolefins. II. Diffusion and Solubility of Irganox 1076 in Ethylene Polymers, *J. Appl. Polym. Sci.*, 48, 1905-1913 (1993).
- III. E. Földes: Transport of Small Molecules in Polyolefins. III. Diffusion of Topanol CA in Ethylene Polymers, *J. Appl. Polym. Sci.*, 51, 1581-1589 (1994).
- IV. E. Földes: Physical aspects of polymer stabilization, *Macromol. Symp.*, 100, 77-80 (1995).
- V. E. Földes: Mobility of additives in ethylene polymers, *Polym. Bull.*, 34, 93-99 (1995).
- VI. E. Földes: Physical aspects of polymer stabilization, *Polym. Degrad. Stab.*, 49, 57-63 (1995).
- VII. E. Földes, J. Lohmeijer: Polymer/Additive Compatibility: Study of Primary Antioxidants in PBD, *J. Appl. Polym. Sci.*, 65, 761-775 (1997).
- VIII. E. Földes, A. Szigeti-Erdei: Migration of Additives in Polymers, *J. Vinyl Addit. Technol.*, 3, 220-224 (1997).
- IX. E. Földes: Study of the effects influencing additive migration in polymers, *Angew. Makromol. Chem.*, 261/262, 65-76 (1998).
- X. E. Földes, J. Lohmeijer: Relationship between chemical structure and performance of primary antioxidants in PBD, *Polym. Degrad. Stab.*, 66, 31-39 (1999).
- XI. E. Földes, J. Lohmeijer: Study of the effects of additive interaction in polymer stabilization, *Polym. Prepr.*, 42(1), 365-366 (2001).
- XII. E. Földes, E. Maloschik, I. Kriston, P. Staniek, B. Pukánszky: Efficiency and mechanism of phosphorous antioxidants in Phillips type PE, *Polym. Degrad. Stab.*, nyomdában

Közlemények nemzetközi konferencia kiadványokban

- XIII. E. Földes: Physical Aspects of Polymer Stabilization, Symposium Abstract Book, EPF94, Basel, October 9-12, 1994, pp. 1.201-1.204.
- XIV. E. Földes, J. Lohmeijer: Study of the effects influencing stabilizing efficiency of primary antioxidants in PBD, Proceedings, Thermal and Photo-Induced Oxidation of Polymers and its Inhibition in the Upcoming 21th Century, Stará Lesná, June 24-28, 1996, pp. 55-56.
- XV. E. Földes, A. Szigeti-Erdei: Migration of Additives in Polymers, Annu. Tech. Conf. - Soc. Plast. Eng., 55th (Vol. 3), 3024-3028 (1997).
- XVI. E. Földes: Study of the Effects Influencing Additive Migration in Polymers, Prepr., 20th Annual International Conference on Stabilization and Controlled Degradation of Polymers, Luzern, 10-12 June, 1998, pp. 131-146.

Közlemények magyar nyelven

- XVII. E. Földes:** Antioxidánsok összeférhetősége etilén polimerekkel, Stabinform Kollokvium előadásai (Tata, 1994. május 3-5.), MKE, 1995. Május
- XVIII. Földes E.:** Polimerek stabilizálásának fizikai szempontjai. 1. Stabilizátorok oldhatóságát befolyásoló tényezők, Műanyag és Gumi, elfogadva
- XIX. Földes E.:** Polimerek stabilizálásának fizikai szempontjai. 2. Adalékok diffúzióállandóját befolyásoló tényezők, Műanyag és Gumi, elfogadva
- XX. Földes E.:** Polimerek stabilizálásának fizikai szempontjai. 3. Stabilizátor keverékek mobilitását befolyásoló tényezők, Műanyag és Gumi, elfogadva

M1. táblázat
Vizsgált polimerek jellemzői

Jel	$\rho_{25^\circ\text{C}}$ (g/cm ³)	Fajtérfogat $v = v_0 + \alpha \cdot T$		T_m, T_g (°C)	$\alpha_c, 25^\circ\text{C}$	δ (J/cm ³) ^{1/2}	
		v_0 (cm ³ /g)	$\alpha \cdot 10^4$ (cm ³ /[g·K])			számolt ^b térfogatokkal	mért ^c
LDPE-1	0,918	0,812	9,283	111,5	0,445	16,40	16,57
LDPE-2	0,926	0,682	13,371			16,40	
MDPE-1	0,938	0,832	8,150	125	0,560	16,42	16,52
MDPE-2	0,934					16,42	
LDPE-1/MDPE-1	0,923	0,846	7,919	115,5/125	0,525	16,40	16,37
LDPE-2/MDPE-2	0,926	0,682	13,371			16,40	
EVA-9	0,922	0,841	8,187 ^a	99	0,360	17,01	17,38
PP	0,877	0,971	5,669	160	0,520	15,25	14,62
PBD	0,917	0,925	5,564	-77	–	16,95	17,19
SAN-1	1,06			110	–	19,84	
SAN-2	1,06			110	–	19,84	
PC	1,20			146	–	20,31	
BD-g-SAN				-78/105	–		

^a 60 °C alatt

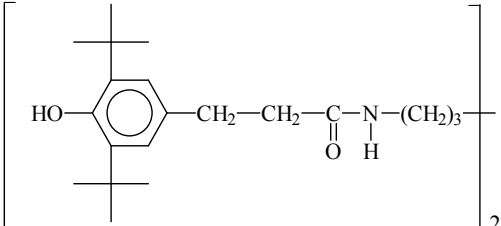
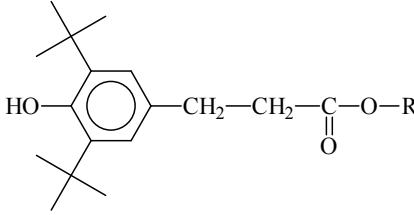
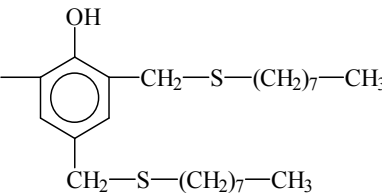
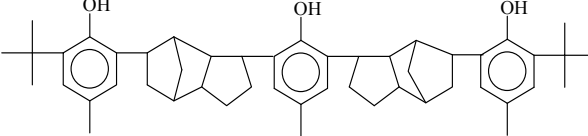
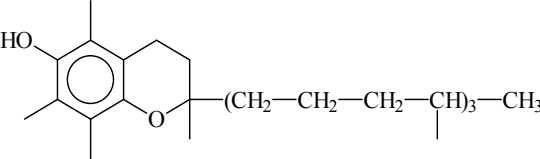
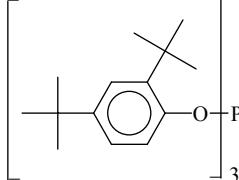
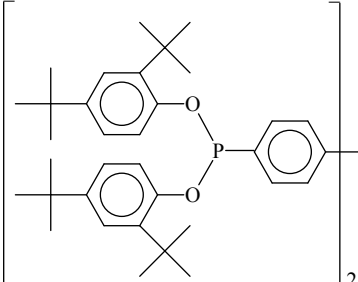
^b 1. módszerrel meghatározott oldhatósági paraméter (3.3.1. fejezet)

^c 2. módszerrel meghatározott oldhatósági paraméter (3.3.1. fejezet)

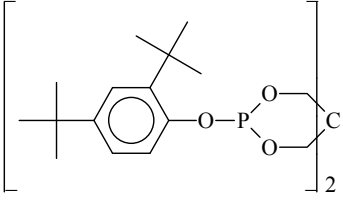
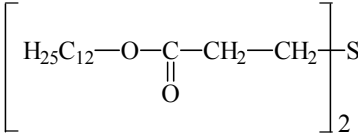
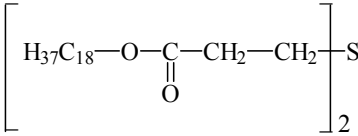
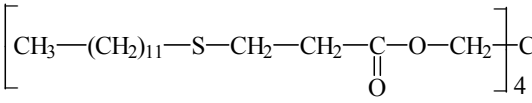
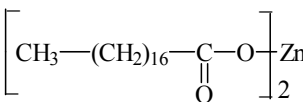
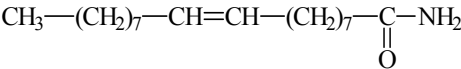
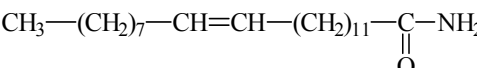
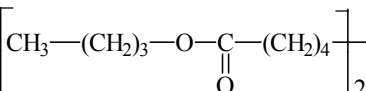
M2. táblázat
Vizsgált adalékok jellemzői

Jel	Kémiai képlet	Jellemzők
AO-1		$T_m^a = 117,5\text{ °C}$ $\nu_0^b = 0,671\text{ cm}^3/\text{g}$ $\alpha^b = 8,705 \cdot 10^{-4}\text{ cm}^3/(\text{g} \cdot \text{K})$ $\delta_1^c = 17,44\text{ (J/cm}^3)^{1/2}$ $\delta_2^d = 18,53\text{ (J/cm}^3)^{1/2}$
AO-2		$T_m^a = 53\text{ °C}$ $\nu_0^b = 0,807\text{ cm}^3/\text{g}$ $\alpha^b = 9,228 \cdot 10^{-4}\text{ cm}^3/(\text{g} \cdot \text{K})$ $\delta_1^c = 16,86\text{ (J/cm}^3)^{1/2}$ $\delta_2^d = 16,83\text{ (J/cm}^3)^{1/2}$
AO-3		$T_m^a = 186\text{ °C}$ $\nu_0^b = 0,743\text{ cm}^3/\text{g}$ $\alpha^b = 7,036 \cdot 10^{-4}\text{ cm}^3/(\text{g} \cdot \text{K})$ $\delta_1^c = 19,28\text{ (J/cm}^3)^{1/2}$ $\delta_2^d = 20,64\text{ (J/cm}^3)^{1/2}$
AO-4		$T_m^a = 71\text{ °C}$ $\nu_0^b = 0,739\text{ cm}^3/\text{g}$ $\alpha^b = 1,124 \cdot 10^{-3}\text{ cm}^3/(\text{g} \cdot \text{K})$ $\delta_1^c = 16,34\text{ (J/cm}^3)^{1/2}$ $\delta_2^d = 16,43\text{ (J/cm}^3)^{1/2}$
AO-5		$T_m^a = 101\text{ °C}$ $\nu_0^b = 0,742\text{ cm}^3/\text{g}$ $\alpha^b = 7,523 \cdot 10^{-4}\text{ cm}^3/(\text{g} \cdot \text{K})$ $\delta_1^c = 17,36\text{ (J/cm}^3)^{1/2}$ $\delta_2^d = 18,14\text{ (J/cm}^3)^{1/2}$
AO-6		$T_m^a = 79,5\text{ °C}$ $\nu_0^b = 0,708\text{ cm}^3/\text{g}$ $\alpha^b = 6,562 \cdot 10^{-4}\text{ cm}^3/(\text{g} \cdot \text{K})$ $\delta_1^c = 18,99\text{ (J/cm}^3)^{1/2}$ $\delta_2^d = 19,90\text{ (J/cm}^3)^{1/2}$

M2. táblázat (folytatás)
 Vizsgált adalékok jellemzői

Jel	Kémiai képlet	Jellemzők
AO-7		$T_m^a = 160\text{ °C}$ $\nu_0^b = 0,803\text{ cm}^3/\text{g}$ $\alpha^b = 5,380 \cdot 10^{-4}\text{ cm}^3/(\text{g} \cdot \text{K})$ $\delta_1^c = 18,18\text{ (J/cm}^3)^{1/2}$ $\delta_2^d = 19,39\text{ (J/cm}^3)^{1/2}$
AO-8	 <p>R = C₁₄-C₁₅ elágazott szénhidrogének keveréke</p>	$T_m^a = -54\text{ °C}$ $\nu_0^b = 0,801\text{ cm}^3/\text{g}$ $\alpha^b = 8,954 \cdot 10^{-4}\text{ cm}^3/(\text{g} \cdot \text{K})$ $\delta_1^c = 16,90\text{ (J/cm}^3)^{1/2}$ $\delta_2^d = 16,97\text{ (J/cm}^3)^{1/2}$
AO-9		$T_m^a = 20,5\text{ °C}$ $\nu_0^b = 0,779\text{ cm}^3/\text{g}$ $\alpha^b = 8,133 \cdot 10^{-4}\text{ cm}^3/(\text{g} \cdot \text{K})$ $\delta_1^c = 17,99\text{ (J/cm}^3)^{1/2}$ $\delta_2^d = 17,94\text{ (J/cm}^3)^{1/2}$
AO-10		$T_m^a = 88\text{ °C}$ $\delta_1^c = 17,69\text{ (J/cm}^3)^{1/2}$
AO-11		$T_m^a = -36\text{ °C}$ $\delta_1^c = 16,92\text{ (J/cm}^3)^{1/2}$
PS-1		$T_m^a = 186\text{ °C}$
PS-2		$T_m^a = 71\text{ °C}$

M2. táblázat (folytatás)
Vizsgált adalékok jellemzői

Jel	Kémiai képlet	Jellemzők
PS-3		$T_m^a = 175\text{ °C}$
TS-1		$T_m^a = 42\text{ °C}$ $\nu_0^b = 0,762\text{ cm}^3/\text{g}$ $\alpha^b = 1,010 \cdot 10^{-3}\text{ cm}^3/(\text{g} \cdot \text{K})$ $\delta_1^c = 17,48\text{ (J/cm}^3)^{1/2}$ $\delta_2^d = 17,11\text{ (J/cm}^3)^{1/2}$
TS-2		$T_m^a = 67\text{ °C}$ $\nu_0^b = 0,802\text{ cm}^3/\text{g}$ $\alpha^b = 9,722 \cdot 10^{-4}\text{ cm}^3/(\text{g} \cdot \text{K})$ $\delta_1^c = 17,20\text{ (J/cm}^3)^{1/2}$ $\delta_2^d = 16,88\text{ (J/cm}^3)^{1/2}$
TS-3		$T_m^a = 53\text{ °C}$ $\nu_0^b = 0,741\text{ cm}^3/\text{g}$ $\alpha^b = 9,047 \cdot 10^{-4}\text{ cm}^3/(\text{g} \cdot \text{K})$ $\delta_1^c = 17,62\text{ (J/cm}^3)^{1/2}$ $\delta_2^d = 17,66\text{ (J/cm}^3)^{1/2}$
ZnSt		$T_m^a = 128-130\text{ °C}$
OA		$T_m^a = 71\text{ °C}$ $\delta_1^c = 17,77\text{ (J/cm}^3)^{1/2}$
EA		$T_m^a = 81\text{ °C}$ $\delta_1^c = 17,54\text{ (J/cm}^3)^{1/2}$
DBS		$T_m^a = -14\text{ °C}$ $\delta_1^c = 17,72\text{ (J/cm}^3)^{1/2}$

^a Kereskedelmi termék olvadási hőmérséklete

^b Fajtérfogat-hőmérséklet összefüggés: $\nu = \nu_0 + \alpha \cdot T$

^c 1. módszerrel meghatározott oldhatósági paraméter (3.3.1. fejezet)

^d 2. módszerrel meghatározott oldhatósági paraméter (3.3.1. fejezet)

RÖVIDÍTÉSEK JEGYZÉKEPolimerek

ABS	butadién-sztirol-akrilnitril ojtott kopolimer és poliakrilnitril keveréke
BD-g-SAN	butadién-sztirol-akrilnitril ojtott kopolimer
CPE	klórozott polietilén
EPR	etilén-propilén elasztomer
EVA	etilén-vinilacetát kopolimer
HDPE	nagysűrűségű polietilén
iPP	izotaktikus polipropilén
LDPE	kissűrűségű polietilén
LLDPE	lineáris kissűrűségű polietilén
PE	polietilén
PP	polipropilén
MDPE	lineáris közepes sűrűségű polietilén
PA	poliamid
PBD	polibutadién
PC	polikarbonát
PDIPP	poli(2,6-diizopropil-4-vinilfenol)
PE	polietilén
PS	polisztirol
PVC	polivinilklorid
SAN	sztirol-akrilnitril kopolimer

Adalékok

HALS	gátolt amin fénystabilizátor (hindered amine light stabilizer)
AO	antioxidáns

Jelek

α_0	adalékmentes polimer lineáris hőtágulási együtthatója
α_c	kristályos fázis tömegaránya
β	diffundáló adalék duzzasztó hatását jellemző tényező
χ	Flory-Huggins kölcsönhatási paraméter
δ_l	folyadék vagy adalék oldhatósági paramétere
δ_p	polimer oldhatósági paramétere
ϕ_l	folyadék térfogattörtje
ϕ_a	polimer amorf fázisának térfogattörtje
ϕ_{ad}	adalék térfogattörtje
ϕ_p	polimer térfogattörtje
γ	határfelületi feszültség (2.3.2. fejezet)
γ	korrekciós tényező (2.5.1. fejezet)
η	viszkozitás
λ	a polimer minta relaxáció hatására bekövetkező vastagságnövekedését jellemző együttható
ρ	sűrűség
τ	az idő négyzetgyökének és a tényleges mintavastagságnak a hányadosa

ω_1	migráló molekula tömegtörtje
ω_2	polimer tömegtörtje
ξ	a migráló molekula moláris térfogatának és az elmozduló polimer szegmens kritikus moláris térfogatának aránya
$\Delta\alpha$	hőtágulási együttható különbsége T_g fölött és alatt
ΔG_f	olvadás szabadentalpiája (Gibbs-féle szabadenergia)
ΔG_m	elegyedés szabadentalpiája (Gibbs-féle szabadenergia)
ΔH_f	olvadáshő
ΔH_m	moláris oldáshő
Σv_f	polimer/adalék rendszer teljes fajlagos szabadtérfogata
a^*	molekula átmérőjével arányos tényező
A	állandó
A'	állandó
B	állandó
B_d	szabadtérfogat elmélettel leírt diffúzióállandó exponenciális kitevője
c_{kr}	kritikus adalékkoncentráció
C	koncentráció
C_0	telítési koncentráció (oldhatósági érték)
d	minimális molekula átmérő
D	diffúzióállandó
D_0	előexponenciális tényező
E	migráló molekula elmozdulásához szükséges kritikus energia
E_D	diffúzió aktiválási energiája
f_a	amorf fázis frakcionált szabadtérfogata
F	diffundáló anyag egységnyi területre vonatkoztatott áthaladási sebessége
g	geometriai tényező
H	kristályos anyagok olvadáshőjével arányos tényező (2.10 egyenlet)
k	sebességi állandó
K	állandó
$K_{i,j}$	adalék-megoszlási tényező i és j jelű polimerek között
l	vastagság
l_0	adalékmentes polimer minta vastagsága szobahőmérsékleten
l_t	polimer minta tényleges vastagsága T hőmérsékleten t időben
m_{ad}	polimerbe beoldódott adalék tömege
$m_{ad,i}$	i jelű polimerbe beoldódott adalék tömege
m_i	i jelű adalékmentes polimer tömege
M	molekulatömeg
M_0	kezdeti adalékmennyiség a polimerben
M_l	migráló molekula molekulatömege
M_{2j}	polimer szegmens molekulatömege
M_t	t idő alatt a polimerbe be-, vagy a polimerből kivándorolt adalékmennyiség
$M_{t,D}$	Fick diffúzióval t idő alatt a polimerbe migrált adalékmennyiség
$M_{t,R}$	relaxáció-vezérelt folyamattal t idő alatt a polimerbe migrált adalékmennyiség
M_w	tömeg szerinti átlag molekulatömeg
M_∞	elméletileg végtelen idő alatt a polimerbe migrált egyensúlyi adalékmennyiség
$M_{\infty,R}$	relaxáció-vezérelt folyamattal a polimerbe migrált egyensúlyi adalék-mennyiség
$m\%$	tömeg százalék
n	állandó
Op	adalékok olvadási hőmérséklete

P	permeabilitás
r	adalék kristályok átlagos mérete
R	univerzális gázállandó
S	oldhatóság
S_m	moláris oldhatóság
S_{m0}	Van't Hoff egyenlet előexponenciális tagja
t	idő
t_{eff}	páramentesítő adalék teljes hatékonyságának kialakulásához szükséges idő
T	hőmérséklet
T_g	üvegesedési hőmérséklet
T_m	olvadási hőmérséklet
T_R	szobahőmérséklet
U	párolgási sebesség egységnyi felületről
U_0	tiszta adalék párolgási sebessége
u	kinetikus gázsebesség
v	diffúziós front előrehaladási sebessége
\bar{v}	átlagos fajlagos térfogat
v_0	fajlagos térfogat határértéke (0 K-ra extrapolált érték)
v_{01}	migráló molekula 0 K-ra extrapolált fajlagos térfogata
v_{02}	polimer 0 K-ra extrapolált fajlagos térfogata
\bar{v}_1	migráló molekula átlagos fajlagos térfogata
v_a	polimer amorf fázisának fajlagos térfogata
v_{ad}	adalék fajlagos térfogata
v_c	polimer kristályos fázisának fajlagos térfogata
v_f	fajlagos szabadtérfogat
$v_{f,ad}$	adalék fajlagos szabadtérfogata
$v_{f,p}$	polimer fajlagos szabadtérfogata
v_g	fajlagos térfogat az üvegesedési hőmérsékleten
V	térfogat
V^*	kritikus térfogat
V_l	adalék moláris térfogata
V_a	polimer amorf fázisának térfogata
V_{a0}	polimer által az amorf fázisban effektív elfoglalt térfogat
V_f	szabadtérfogat molekulánként
V_l	folyadék moláris térfogata
V_p	polimer moláris térfogata
\hat{V}_1^*	migráló molekula szabadtérfogata
\hat{V}_2^*	polimer fajlagos kritikus lyuk szabadtérfogata
\hat{V}_{FH}	polimer átlagos lyuk szabadtérfogata
w_p	polimer tömegtörtje
x, y, z	távolság koordináták

Módszerek

DSC	Differenciál pásztázó kalorimetria
ESR	Elektron spin rezonancia spektroszkópia
FT-IR spektroszkópia	Fourier transzformációs infravörös spektroszkópia
GPC	Gélpermeációs kromatográfia

HPLC	Nagyteljesítményű folyadék kromatográfia
OIT	Oxidáció indukciós ideje
OMT	Maximális oxidációs sebességhez tartozó idő
TGA	Termogravimetriás analízis
TMA	Termomechanikai analízis
UV spektroszkópia	Ultraibolya spektroszkópia

KÍSÉRLETKEHEZ ALKALMAZOTT BERENDEZÉSEK ÉS MŰSZEREK**Mintakészítés**

Kétsigás keverő extrúder	<i>Brabender DSK 42/7</i>
Belső keverő	<i>Brabender 50 ml</i>
Laboratóriumi prés	<i>Fontijne SRA 100</i>

Vizsgáló berendezések

FT-IR spektrofotométer	<i>Mattson Galaxy 3020, Unicam</i>
Termikus analizátor	<i>Mettler TA 4000</i>
DSC	<i>DSC-30 cella</i>
Termomechanika	<i>TM-40 egység</i>
Termogravimetria	<i>TG-50 egység</i>
UV-VIS spektrofotométer	<i>Hewlett Packard 8452A</i>
HPLC	<i>Knauer HPLC UV detektorral</i>
Sűrűségmérő	<i>Piknométer-dilatometer kombináció (KKKI)</i>
Diffúziós cellák	<i>KKKI</i>
Vákuum szárítószekrények	<i>27800 LOW SKIN (Hotpack), ILP 403-404 (Labor MIM)</i>
Atmoszférikus szárítószekrények	<i>WS-31 és WS-50 (MLW)</i>
Izod ütőszilárdság mérő	<i>a méréseket a GEP-nél Hollandiában végezték az ASTM D256-73 szabvány szerint Zwick készülékkel</i>
Színmérő	<i>a méréseket a GEP-nél Hollandiában végezték (Hunterlab ColorQuest 45/0)</i>

Köszönettel tartozom tanító mestereimnek, munkahelyi vezetőimnek, munkatársaimnak és szüleimnek.

Köszönetem fejezem ki Haskó Ferencnek, aki pályám első szakaszában megtanította, hogy az ipari feladatok színvonalas megoldása csak folyamatos tanulással és kutatással lehetséges. Hálas szívvel emlékezem Hedvig Péterre (†), aki évekig vezette szakmai munkámat, megtanított a kutatómunka lényegére és fontos szerepe volt a kandidátusi fokozatom elnyerésében.

Köszönet Iring Rezsónének, aki a dolgozat témáját képező kutatást elindította, felismerve a kérdés fontosságát. Köszönöm Pukánszky Bélának, hogy megteremtette a kutatáshoz szükséges feltételeket, Márta Ferencnek és Pálinkás Gábornak az intézeti háttér biztosítását. Köszönettel tartozom az OTKA-nak a hozzájárulásért a kutatás finanszírozásához.

Köszönetemet fejezem ki Jan Lohmeijernek a GEP bv-nél, aki a többéves együttműködés során nemcsak a kutatás finanszírozásában, hanem a szakmai együttműködésben is jelentős szerepet vállalt. Meg kell emlékezzek Hans Zweifelről (†), aki a személyes ismeretséget megelőzően elkezdte egyengetni nemzetközi karrieremet.

Köszönöm Turcsányi Bélának a segítségét a kísérleti eredmények feldolgozásában, Szigetiné Erdei Andreának, valamint tanítványaimnak: Héja Lászlónak, Péter Szabolcsnak és Maloschik Eriknek a kísérleti munkában való közreműködésüket. Köszönet illeti technikus kollégáimat, akik a kísérleti munka túlnyomó többségét végezték, név szerint: Magyar Veronika, Sinka Lajosné, Pellek Zoltánné, Rudasné Gulyás Éva, Tatay Ede, Erős Tibor (†) és Selmeci Józsefné. Külön köszönettel tartozom Szauer Juditnak, aki nemcsak a kísérleti munkában vett részt, hanem a publikációk összegyűjtésében is felbecsülhetetlenül értékes segítséget nyújtott, továbbá nagy türelemmel javítgatta a dolgozat hibáit. További köszönettel tartozom Bereyné Wootsch Katalinnak és Peredyné Szabó Ritának a dolgozat és a hozzá tartozó dokumentumok sokszorosításában, Vargha Viktóriának az előadás ábrák elkészítésében nyújtott segítségével. Köszönöm a KK AKI – BME Polimer Fizikai-Kémiai Közös Laboratóriumban dolgozó kollégáimnak és a PhD hallgatóknak az együttműködést a mindennapi feladatokban.

Végül szeretném kifejezni köszönetemet szüleimnek, akik mindig biztos háttérrel jelentettek számomra. Sajnálom, hogy édesapám már nincs velünk. Köszönöm édesanyámnak, hogy számos feladatot magára vállalt, hogy időt biztosítson nekem a szakmai munkához.